

**Herstellung SiO₂-basierter nano- und
mikroskaliger Strukturen
via UV-Nanoimprintlithographie auf Basis
hybridpolymerer Sol-Gel-Materialien**

DISSERTATION

zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades
der Julius-Maximilians-Universität Würzburg

vorgelegt von
Franziska Back
aus Schweinfurt

Würzburg 2014

Eingereicht am _____ bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie

1. Gutachter _____

2. Gutachter _____

der Dissertation

1. Prüfer _____

2. Prüfer _____

3. Prüfer _____

des öffentlichen Promotionskolloquiums

Tag des öffentlichen Promotionskolloquiums _____

Doktorurkunde ausgehändigt am _____



Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Stand der Technik	2
2.1 Lithographische Strukturierungsmethoden	2
2.1.1 Übersicht Lithographietechnologien	2
2.1.2 UV-Nanoimprintlithographie (UV-NIL)	4
2.1.3 Materialien zur Herstellung nano- und mikroskaliger Strukturen	6
2.2 Sol-Gel-Prozess	8
2.2.1 Anorganische Systeme	9
2.2.2 Hybridpolymere	11
2.2.3 Nanopartikel	15
2.3 Schichtbildung	16
2.4 Schichtverdichtung und Rissbildung	18
3. Motivation und Zielsetzung	22
4. Material und Methodik	23
4.1 Chemikalien und Füllstoffpartikel	23
4.2 Synthesevorschriften	24
4.2.1 Herstellung hybridpolymerer Sol-Gel-Binder	24
4.2.2 Tauchbeschichtungslack	25
4.2.3 Nomenklatur	25
4.3 Probenpräparation	26
4.3.1 Schichtherstellung	26
4.3.2 Pulverherstellung	26
4.4 Strukturierung hybridpolymerer Sol-Gel-Schichten via UV-basierter Nanoimprintlithographie	27
4.5 Analytik und Charakterisierung	27
4.6 Berechnung des anorganischen Hydrolyse- und Kondensationsgrades	32
5. Ergebnisse und Diskussion	38
5.1 Synthese und Netzworkebildung des hybridpolymeren Binders	38
5.1.1 Syntheschema	38
5.1.2 Anorganische Netzworkebildung	39
5.1.3 Einfluss chemischer und verfahrenstechnischer Syntheseparameter auf die anorganische Netzworkebildung	47
5.1.3.1 ROR-Wert	47
5.1.3.2 Alterungszeit	55
5.1.3.3 Methylmodifikation	59
5.1.3.4 Lösungsmittelkonzentration	62
5.1.4 Zusammenfassung	65
5.2 Verdichtung des hybridpolymeren Binders in Abhängigkeit der Partikelmodifikation	66
5.2.2 UV-induzierte Polymerisation	66
5.2.2.1 Organische Netzworkebildung	66

5.2.2.2 Einfluss chemischer und verfahrenstechnischer Syntheseparameter auf die organische Netzwerkbildung.....	70
5.2.3 Thermisch induzierte Materialverdichtung	73
5.2.3.1 Nachvernetzung des organischen und anorganischen Netzwerkes	74
5.2.3.2 Verdichtung und Mikrostruktur des hybridpolymeren Binders	78
5.2.3.3 Einfluss chemischer Syntheseparameter auf die Verdichtung und Mikrostruktur des hybridpolymeren Binders.....	93
5.2.3.3.1 Einbau von anorganischen SiO ₂ -Partikeln.....	93
5.2.3.3.2 Partikelanteil.....	106
5.2.3.3.3 Partikelmorphologie	117
5.2.4 Zusammenfassung.....	128
5.3 Strukturierung des hybridpolymeren Binders in Abhängigkeit der Partikel- modifikation	130
5.3.1 Masterstrukturen	130
5.3.2 Strukturübertrag	132
5.3.3 Thermisch induzierte Verdichtung	134
5.3.3.1 Sinusoidale Kreuzgitterstruktur.....	134
5.3.3.2 Rechtwinklige Säulenstruktur	145
5.3.4 Zusammenfassung.....	150
6. Zusammenfassung	151
7. Ausblick	158
8. Literaturverzeichnis	164
I Danksagung	174

Abkürzungsverzeichnis

²⁹ Si-NMR	²⁹ Si-Lösungs-NMR-Spektroskopie; Nuclear Magnetic Resonance
¹² C-NMR	¹³ C-Festkörper-NMR-Spektroskopie; Nuclear Magnetic Resonance
BET	Bestimmung der spezifischen Oberfläche nach Brunauer, Emmett und Teller
BJH	Mesoporenanalyse nach Barrett, Joyner, Halenda
d	Tag (engl.: day)
DLS	Dynamic Light Scattering (Dynamische Lichtstreuung)
DSC	Differential Scanning Calorimetry (Dynamische Differenzkalorimetrie)
EtO	Ethoxy
EtOH	Ethanol
FT/IR	Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie
GTM	Grundbezeichnung der Bindersysteme: GPTES/TEOS/MTEOS
HG	Hydrolysegrad
IR	Infrarot
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
k	kugelförmige Morphologie der SiO ₂ -Partikel
KG	Kondensationsgrad
MTEOS	Methyltriethoxysilan
OR	Alkoholatrest
p/p ₀	Verhältnis Dampfdruck / Sättigungsdampfdruck des Adsorptivs
pH	pH-Wert
pTSH	p-Toluolsulfonsäure
Q-Gruppe	Quartärgruppe
RT	Raumtemperatur
S _N 2	nucleophile Substitution 2. Ordnung
T	Temperatur
TBL	Tauchbeschichtungslack
TEOS	Tetraethoxysilan
T-Gruppe	Tertiärgruppe
TG	Thermogravimetrie
UV	Ultraviolett
UV-NIL	UV-basierte Nanoimprintlithographie
v	verzweigte Morphologie der SiO ₂ -Partikel
mass%	Gewichtsprozent

1. Einleitung

Nano- und mikroskalige Strukturen finden ihren Einsatz im Bereich der Elektronik, Halbleiterindustrie, Photonik, Photovoltaik und Biomimetik [Bec13, Li09, Per07, Per09, Pre13, Shao8, Son13] als Datenträger, Speicherchips, Displays, Wellenleiter, Dünnschichtsolarzellen oder superhydrophobe Oberflächen [Li09, Per07, Sai08, Woro8]. Die Herstellung der entsprechenden Strukturen kann hierbei sowohl über kontaktlose Lithographiemethoden wie der optischen Lithographie [Cui05, Int02, Yan07] bzw. Elektronen-/Ionenstrahlolithographie [Fra04, Vin00, Tse08] als auch durch eine direkte Strukturierung des Substrats via Step- and Flash-Imprintlithographie (SFIL) [Col99, Colo1] erfolgen. Zur SFIL kann neben dem Heißprägen [Cho96, Cho97a, Cho97b, Guo04, Guo07, Toro3] auch die UV-basierte Nanoimprintlithographie (UV-NIL) [Aus04, Hai96, Haro8, Xia96, Xia98] gezählt werden, die den Strukturübertrag eines rigiden bzw. flexiblen Stempels in ein Substrat (z.B. Glas, Metall, Schicht) durch direkten Kontakt ermöglichen [Cat10]. Dabei dient die Technologie der UV-Nanoimprintlithographie im Vergleich zum Heißprägen als innovative Strukturierungs- und Replikationsmethode [Ben00, Chi11, Kim05]. Neben einem kosteneffizienten Herstellungsprozess ermöglicht diese eine großflächige, reproduzierbare Fertigung von periodischen μm - und nm -strukturierten Schichten auf Glas mit hohem Durchsatz und hoher Prozessstabilität [Let10, Sch10, Zha11].

Zur Schichtstrukturierung werden Materialien aus dem Bereich der Thermoplaste [Cat10, Fuc07, Tho11], rein anorganische (z.B. ZnO , SiO_2 , TiO_2) [Che11, Min02, Min03, Shu11] sowie anorganisch-organisch modifizierte Sol-Gel-Materialien [Bre97, Kre09, Mat98, Orho6, Sai08, Tho88] verwendet. Weiterhin kommen thermisch- bzw. UV-vernetzbare Hybridpolymere [Aus04, Giro9, Hai96, Riv11] als bevorzugt eingesetzte Materialklasse der Sol-Gel-Materialien zum Einsatz. Der Vorteil der hybridpolymeren Sol-Gel-Materialien liegt im Vergleich zu den anderen Materialien in der Kombination von anorganisch und organisch vernetzbaren Funktionalitäten, wodurch eine Vielzahl an Eigenschaften wie Flexibilität, Festigkeit, chemische und mechanische Stabilität gezielt eingestellt werden können [Bri90]. Da die Anwendung von strukturierten Schichten z.B. im Bereich der Photovoltaik als Dünnschichtsolarzellen eine thermische Beständigkeit $> 800\text{ °C}$ erfordern [Pre13, Son13], ist allerdings eine Anpassung eines hybridpolymeren Schichtmaterials aufgrund der geringen thermischen (270 °C) und mechanischen Stabilität erforderlich [Let11, Per09].

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Entwicklung von mikro- und nanoskaligen Strukturen via UV-Nanoimprintlithographie auf Basis hybridpolymerer Sol-Gel-Materialien mit einer thermischen Beständigkeit $> 800\text{ °C}$ für eine Anwendung als polykristalline Dünnschichtsolarzellen im Bereich der Photovoltaik. Schichtdicken $> 5\ \mu\text{m}$ sollen das Abprägen von μm -tiefen Strukturen ermöglichen. Weiterhin soll ein angepasstes Verdichtungsverhalten einen Strukturverlust $> 90\%$ nach thermischer Härtung bei 500 °C gewährleisten, um eine höhere Effizienz zu ermöglichen.

2. Stand der Technik

Mikro- und Nanostrukturen haben als funktionale, strukturierte Schichten in unterschiedlichen technischen Bereichen neue Anwendungsmöglichkeiten erschlossen. Dabei liegt der Fokus submikroskopischer Strukturierung vor allem in der Halbleiter- und Chipindustrie bzw. im Bereich der Photovoltaik und Photonik. Die Anforderungen immer kleiner werdender Strukturdimensionen mit hoher Strukturgenauigkeit und -qualität sowie die Effizienzsteigerung der einzelnen Bauteile bei gleichzeitiger Senkung der Produktionskosten erfordern eine stete Weiterentwicklung verwendeter Materialien bzw. eine Entwicklung innovativer Strukturierungs- und Replikationstechnologien. Eine kurze Zusammenfassung unterschiedlicher Lithographietechnologien zeigt die Vor- und Nachteile der Technologien zur Herstellung von Mikro- und Nanostrukturen über Imprint- bzw. strahlungsbasierten Verfahren und das Potential der in der vorliegenden Arbeit eingesetzten UV-basierten Nanoimprinttechnologie (UV-NIL) als Strukturierungsmethode.

2.1 Lithographische Strukturierungsmethoden

2.1.1 Übersicht Lithographietechnologien

Generell werden im Bereich der Strukturierung von Substraten zwei Verfahren unterschieden: Kontaktlose Strukturierung über optische Lithographie bzw. Elektronen-/Ionenstrahlolithographie [Cui05, Fra04, Int02, Vino0, Tse08, Yano7] und direkte Strukturierung über Imprintlithographie (Heißprägen, Step-and-Flash-Imprintlithographie, UV-Nanoimprintlithographie) [Aus04, Cho96, Cho97a, Cho97b, Guo04, Guo07, Hai96, Haro8, Toro3, Xia96, Xia98]. Einen ausführlichen Überblick über die Lithographiemethoden bieten [Cui05], [Fra04], [Haro8], [Sep99], [Tse08] und [Zano4].

Optische Lithographie (OLG)

Die Anwendung der optischen Lithographie (auch Photolithographie) [Int02, Yano7] liegt vor allem im Bereich der Halbleiter- und Chipindustrie sowie in der Mikrosystemtechnik [Fre09, San10, Zeio8]. Dabei wird mittels Belichtung das Bild einer Fotomaske auf einen lichtempfindlichen Fotolack übertragen. Die Auflösung der Photolithographie ist dabei grundsätzlich durch die Wellenlänge des verwendeten Lichts beschränkt [Gomo2, Har11]. Daher ist man dazu übergegangen, Licht mit kürzeren Wellenlängen zu verwenden (EUV- bzw. Röntgenlithographie). Diese Technologien sind zwar möglich, aber durch verschiedene Faktoren stark begrenzt bzw. unwirtschaftlich [Ashoo, Rai97, Zeio8]. Röntgenstrahlolithographisch konnten bisweilen Strukturen mit einer Auflösungsgrenze von 35 nm hergestellt werden [Ashoo].

Elektronen- und Ionenstrahlolithographie (ESLG/ISLG)

Das direkte Strukturieren eines Substrates mittels Teilchenstrahlung (hier Elektronen und Ionen) [Vino0, Yano07] kann als Direktschreiben bezeichnet werden. Hierbei ist keine Maske notwendig, da der Teilchenstrahl direkt fokussiert und das Resist (PMMA) selektiv durch Bestrahlung bzw. Nichtbestrahlung entfernt wird. Die Auflösung der Strukturen wird dabei durch die de-Broglie-Wellenlänge der Elektronen bzw. Ionen beschränkt. Das Direktschreiben ermöglicht die Erzeugung von Strukturen mit einer Auflösungsgrenze von 10 nm [Broo9, Mar92, Sei83, Vino0, Yano07].

Die limitierenden Faktoren dieser Lithographietechnologie sind der hohe Aufwand und der geringe Durchsatz. Vor allem die Bündelung der Teilchenstrahlen erfolgt über elektrostatische und magnetische Linsensysteme, die hochpräzise gesteuert werden müssen. Auch nach Minimierung der Kostenfaktoren resultiert ein inhärent geringer Durchsatz, sodass diese Form der Strukturierung ihre Anwendung voraussichtlich auch weiterhin hauptsächlich in der Herstellung von Fotomasken und in der Forschung finden wird [Bre04].

Heißprägen (thermische Nanoimprintlithographie, TNIL)

Die thermische Nanoimprint-Lithographie (TNIL, auch Heißprägen) [Bra06, Colo1, Guo04, Guo07, Scho8, Toro3] wurde durch die Forschungsgruppe um Stephen Chou entwickelt [Cho96, Cho97a, Cho97b] und beruht auf der mechanischen Verformung eines dünnen (≥ 100 nm) thermoplastischen Polymerfilms (Polymethylmethacrylat, PMMA) oder von Glas durch einen rigiden Stempel (Silizium bzw. Siliziumdioxid) unter hoher Temperatur- und Druckbelastung (> 180 °C, 30 bar). Ein anschließender Trockenätzschritt ermöglicht die Herstellung von Strukturen im Bereich von 200 nm. Die Auflösungsgrenze liegt bei 6 nm [Toro3].

Die bevorzugte Materialklasse der Heißprägetechnologie stellen dabei die Thermoplaste dar [Cat10, Fuc07, Tho11]. Neben PMMA (Polymethylmethacrylat) kommen auch PS (Polystyrol) und PBMA (Polybenzylmethacrylat) zum Einsatz [Har08]. Der Vorteil dieser Materialklasse liegt in der thermischen Beständigkeit von 180 °C.

Step-and-Flash Imprint-Lithographie (SFIL)

Die SFIL wurde durch Colburn [Col99, Colo1] entwickelt und umfasst die Strukturierung eines Substrats (z.B. Polymer, Schicht) durch direkten Kontakt eines rigiden bzw. flexiblen Stempels mit dem zu strukturierenden Substrat. Dabei findet die Aushärtung der übertragenen Struktur via thermischer bzw. UV-Strahlung statt. Zu dieser Technologie werden auch die thermisch- bzw. UV-basierte Nanoimprintlithographie [Aus04, Hai96, Har08, Xia96, Xia98] gezählt.

Im Vergleich zur TNIL können beispielsweise über den Prozess der UV-basierten Nanoimprintlithographie nano- und mikroskalige Strukturen unter moderaten Bedingungen bei Raumtem-

peratur und geringem Druck (< 1 bar) mit einer Auflösungsgrenze von 50 nm hergestellt werden [Aus04, Hai96]. Eine aktuelle Zusammenfassung der Fortschritte auf dem Gebiet der NIL bieten die Reviews von Guo et al. [Guo07], Cattoni et al. [Cat10] und Schiff et al. [Scho8].

Im Hinblick auf die Anforderung einer kostengünstigen Herstellung von nano- bis mikroskalierten Strukturen mit hoher Prozessstabilität, hoher Strukturqualität und hoher Auflösungsgrenze für eine potentielle industrielle Umsetzung soll im Folgenden die UV-Nanoimprintlithographie im Detail vorgestellt werden, um deren Potential als Strukturierungs- und Replikationstechnologie aufzuzeigen.

2.1.2 UV-Nanoimprintlithographie (UV-NIL)

Der Begriff UV-NIL kennzeichnet das Reaktivprägen eines niedrigviskosen (10 mPas – 500 mPas) Substratmaterials (z.B. anorganische und organisch-funktionalisierte Sol-Gel-Systeme, organische Polymere) mittels eines flexiblen bzw. rigiden Stempels, der das Negativ der zu replizierenden Struktur trägt, und die anschließende Härtung des Materials über UV-Strahlung in einem Wellenlängenbereich von 250 nm - 400 nm. In den letzten Jahren hat sich diese Strukturierungsmethode hinsichtlich Materialzusammensetzung des Stempels bzw. der Schichten sowie der Nachbehandlung der Strukturen weiterentwickelt [Xia96, Xia98].

Die Sol-Gel-basierte UV-Nanoimprintlithographie dient in der vorliegenden Arbeit als Replikationstechnologie zum Abformen von definierten Strukturen. Voraussetzung hierfür ist zunächst die Herstellung des UV-transparenten Stempels. Nachfolgend findet der eigentliche Replikationsschritt mit anschließender thermischer Nachhärtung des strukturierten Schichtmaterials statt.

Zur Stempelherstellung wird in der vorliegenden Arbeit als Stempelmaterial ein flexibles Polysiloxan verwendet. Dessen Vorstufen werden im noch flüssigen Zustand gleichmäßig über die Masterstruktur verteilt und je nach Materialspezifikationen bei Raumtemperatur oder höheren Temperaturen (80 °C) ausgehärtet. Die Masterstruktur kann hierbei aus verschiedenen Materialien wie Kunststoff, Glas, Holz etc. bestehen. Anforderungen an das Stempelmaterial sind neben einer hohen UV-Transparenz (> 90 %), die eine Aushärtung des Schichtmaterials durch den Stempel gewährleisten soll, eine mikro- und nanoskalige Anpassungsfähigkeit. Abbildung 1 illustriert die Strukturierung einer Sol-Gel-basierten Schicht nach dem Schichtauftrag mittels Siebdruck, Tauchbeschichtung oder Spin-Coating bis zur Stempelentfernung nach erfolgtem Strukturübertrag [Har08].

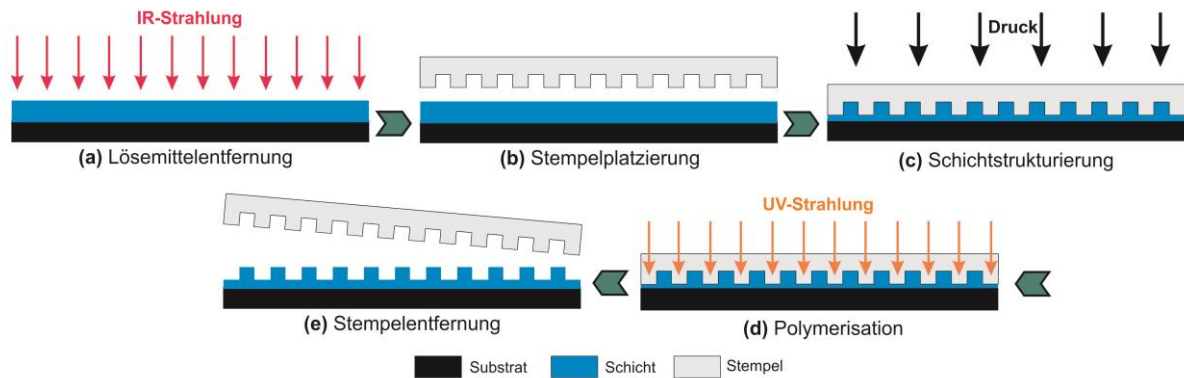


Abbildung 1: Prozessschritte der UV-basierten Nanoimprintlithographie: (a) Entfernung des Lösungsmittels via IR-Strahlung, (b) Platzierung des flexiblen, strukturierten Silikonstempels, (c) Schichtstrukturierung aufgrund wirkender Kapillarkräfte der noch flüssigen, lösungsmittelfreien Schicht und Aufwenden eines geringen Drucks, (d) UV-Härtung durch Polymerisation der organischen Funktionalitäten, (e) Stempelentfernung nach erfolgreichem Strukturübertrag

Durch anschließende thermische Härtung ($500\text{ °C}/1\text{ h}$) der strukturierten Schicht können die chemische und mechanische Beständigkeit erhöht werden. Gleichzeitig findet eine Verdichtung und ein Schrumpfen des Schichtmaterials in Abhängigkeit des organischen Anteils statt, es resultiert nach $500\text{ °C}/1\text{ h}$ eine rein anorganische Schicht.

Die UV-basierte Nanoimprintlithographie stellt somit im Vergleich zu anderen Strukturierungstechnologien eine Methode zur Strukturierung von niedrigviskosen ($10\text{ mPas} - 500\text{ mPas}$) Schichtsystemen dar, die nach thermischer Behandlung der abgeformten Strukturen das entsprechende Endprodukt bereitstellt. Die Verwendung des flexiblen Stempelmaterials ermöglicht einen hohen Durchsatz aufgrund der Wiederverwendbarkeit und des geringen Verschleißes. Da es sich bei dieser Methode um eine Replikationstechnologie handelt, stellt ausschließlich die Herstellung der zur Stempelherstellung benötigten Masterstruktur einen kostenintensiven Schritt dar, da die Herstellung beispielsweise über Elektronenstrahlolithographie eines Siliziumsubstrats bzw. thermisches Prägen von Glaswafern erfolgt. Die Masterstruktur kann allerdings mehrfach zur Stempelherstellung verwendet werden. Werden Masterstrukturen aus Kunststoff oder Holz etc. verwendet, liegt der Kostenfaktor deutlich geringer.

Bei der UV-basierten UV-Nanoimprintlithographie handelt es sich somit um einen kosteneffizienten Strukturierungsprozess mit einer Auflösungsgrenze von 50 nm und dem Potential zur industriellen Umsetzung aufgrund des entsprechenden Durchsatzes. Die Strukturierung von fragilen Substraten und das Abbilden von komplexen Strukturen ermöglichen ein breites Anwendungsspektrum.

2.1.3 Materialien zur Herstellung nano- und mikroskaliger Strukturen

Zur Herstellung von nano- und mikroskaligen Strukturen via Step-and-Flash-Imprintlithographie können unterschiedliche Materialien verwendet werden. Nachfolgende Tabelle 1 zeigt eine Übersicht der möglichen Materialklassen in Korrelation mit der entsprechenden Strukturierungstechnologie bzw. den resultierenden materialspezifischen Eigenschaften.

Tabelle 1: Übersicht der Materialklassen zur Herstellung von nano- und mikroskaligen Strukturen in Korrelation mit der Strukturierungstechnologie bzw. den materialspezifischen Eigenschaften

NIL-Technologie	Materialklasse	therm. Stabilität	Schrumpf nach therm. Härtung	Literatur
therm. basiert	anorganisch			
	SiO ₂ , TiO ₂ , ZrO ₂	400 – 500 °C	60 – 70 %	Kru92, Löb00, Min02, Min03, Sch11
	anorganisch-organisch			
	ZnO + Polymer	550 °C	80 %	Che11, Shu11
	MTEOS/TEOS	300 °C	5 %	Bre97, Mat98
		500 °C	25 %	Sai08
organisch	Polyethylenglykol	200 – 300 °C	40 %	Mat98
		500 °C	70 – 80 %	Mat98
UV-basiert	Hybridpolymer			
	Epoxy, Vinyl, Allyl,	200 °C	50 %	Let11
	Methacrylat	500 °C	70 %	Per09

Im Bereich der thermisch basierten Nanoimprintlithographie werden beispielsweise polymerbasierte ZnO-Sol-Gel-Schichten zur Herstellung temperaturstabiler Schichten für die Anwendung in der Halbleiterindustrie verwendet [Che11, Shu11]. Allerdings erfordert der Herstellungsprozess analog dem Heißprägen Temperaturen von 150 °C und einen Druck von 20 bar. Nach erfolgter Calcinierung bei 550 °C/1 h liegt der Schrumpf der polymerbasierten, strukturierten ZnO-Schicht bei 80 % [Shu11].

Wird im Bereich der Nanoimprintlithographie der Strukturierungsprozess unter moderaten Bedingungen (Raumtemperatur, Druck < 1 bar) durchgeführt, können dagegen neben rein an-

organischen auch anorganisch-organisch modifizierte, rein organische Materialien und Hybridpolymere zum Einsatz kommen. In der Literatur ist die Strukturierung von SiO₂-, TiO₂- bzw. ZrO₂-Schichten basierend auf den Sol-Gel-Vorstufen (Tetraethoxysilan, Titanbutylat, Zirkonpropoxid) mit einer Strukturtiefe von ca. 500 nm beschrieben [Kru92, Löbo0, Mino2, Mino3, Sch11]. Nach thermischer Härtung zwischen 400 °C – 500 °C liegt der Strukturschrumpf zwischen 60 % - 70 % [Luk83, Mat90, Mino2, Mino3, Tho88, Tie83, Sze08]. Anorganisch-organisch modifizierte strukturierte Schichten (MTEOS/TEOS) weisen nach einer thermischen Härtung bis 300 °C einen maximalen Strukturschrumpf von 5 % auf [Breg97, Mat98]. Liegt der MTEOS-Anteil > 50 %, steigt der Schrumpf nach thermischer Härtung bei 500 °C auf 25 % an [Sai08]. Im Gegensatz zu den anorganisch-organischen Schichtmaterialien liegt der Schrumpf einer rein organischen Schicht (z.B. Polyethylenglykol) nach thermischer Härtung zwischen 200 °C – 300 °C bei ca. 40 % und steigt nach einer thermischen Härtung bei 500 °C aufgrund der vollständigen Zersetzung der Organik auf ca. 70 % - 80 % an [Mat98].

Weiterhin können strukturierte Schichten über hybridpolymere Sol-Gel-Vorstufen hergestellt werden. Dabei werden häufig epoxy-, vinyl-, allyl- bzw. methacrylat-funktionalisierte hybridpolymere Vorstufen eingesetzt, die neben einem anorganischen ein organisches Netzwerk durch UV- bzw. thermisch basierte Härtung ausbilden können [Bar01, Kru93, Kru95, Nun02, Sch99]. Durch die zusätzliche Flexibilisierung des Netzwerkes können Strukturturen bis 5 µm erreicht werden [Bar01, Nun02]. Allerdings zeigen die hybridpolymeren Materialien eine geringe thermische Beständigkeit von ca. 200 °C, die in einem Strukturschrumpf bis zu 50 % bei höherer thermischer Aushärtung (500 °C) resultiert [Let11, Pero9]. Durch Erhöhung des anorganischen Anteils (z.B. TEOS) einer hybridpolymeren Schicht kann der Strukturschrumpf auf 25 % reduziert werden, allerdings ist auch hier nur eine maximale thermische Stabilität bis 300 °C gegeben [Kru95].

Die Materialien zur Herstellung von nano- und mikroskaligen Strukturen können in zwei Gruppen eingeteilt werden: Zum einen besteht die Möglichkeit zur Herstellung von rein anorganisch strukturierten Schichten mit einer hohen thermischen Stabilität (ca. 500 °C), allerdings geringen Strukturturen (ca. 1 µm) [Löbo6]. Zum anderen können Strukturturen im µm-Bereich über organisch modifizierte, rein organische bzw. hybridpolymere Materialien hergestellt werden. Allerdings weisen diese eine maximale Temperaturstabilität von 200 °C - 270 °C auf, die in einem Strukturschrumpf bis 50 % resultiert [Löbo6]. Demnach können nach dem aktuellen Stand der Technik keine Strukturturen > 5 µm auf Basis von hybridpolymeren Sol-Gel-Vorstufen realisiert werden, die eine thermische Beständigkeit von > 500 °C und einen Strukturhalt von > 90 % nach thermischer Härtung aufzeigen.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist daher die Herstellung der temperaturstabilen, strukturierten Schichten auf Basis von hybridpolymeren Sol-Gel-Vorstufen mit den genannten Material- und Struktureigenschaften, indem eine Modifizierung durch Erhöhung des anorganischen Anteils im hybridpolymeren System durchgeführt wird.

Im folgenden Kapitel soll der zugrunde liegende Sol-Gel-Prozess im Detail erklärt und dessen beide typischen Materialklassen (anorganische Systeme, Hybridpolymere) beschrieben werden.

2.2 Sol-Gel-Prozess

Der Sol-Gel-Prozess ist ein nasschemisches Verfahren zur Herstellung nichtmetallischer anorganischer oder hybridpolymerer Materialien [Bri90, Ber94a, Scho6, Tako6], dessen Anfänge und Grundlagen bereits 1846 durch Ebelman geschaffen wurden [Ebe46]. Durch Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen molekularer Vorstufen werden sogenannte Sole erhalten, die einer stabilen, kolloiden Teilchendispersion mit Partikeln im Nanometerbereich entsprechen. Diese lassen sich zu Pulvern, Fasern und Schichten weiterverarbeiten und werden in vielen Bereichen eingesetzt [Löbo6a, Löbo6b]. In den letzten Jahren wird der Sol-Gel-Prozess zunehmend zur Herstellung von Schichten genutzt [Löbo6a, Löbo6b], da dieser eine kosteneffiziente Alternative zu klassischen, technologisch aufwendigen Beschichtungsverfahren wie Chemical Vapor Deposition (CVD) und Physical Vapor Deposition (PVD) darstellt [Geo98, Haa03].

Die Vorteile des Sol-Gel-Verfahrens liegen in der niedrigen Prozesstemperatur und in der großen Vielfalt der anorganischen und hybridpolymeren Zusammensetzungen der verwendeten Materialien [Bri90]. Ein weiterer Vorteil des Sol-Gel-Verfahrens ist die Möglichkeit, der gezielten Einstellung von Produkteigenschaften wie chemische, mechanische und thermische Stabilität durch Variation chemischer Synthese- und verfahrenstechnischer Prozessparameter.

In der Sol-Gel-Chemie werden zwei Klassen unterschieden: rein anorganische Zusammensetzungen und Hybridpolymere [Löbo6b], deren Anwendungen in unterschiedlichen Bereichen liegen.

Als anorganische Schichten oder Fasern finden beispielsweise oxidische Werkstoffe wie SiO_2 , TiO_2 bzw. ZrO_2 im Bereich der Katalyse, der Optik, der Medizintechnik, der Sensorik und der Elektronik Anwendung [Gig05, Hel03, Löbo0, Löbo2, Wan03, Zar97]. Ferner werden über anorganische Vorstufen poröse Antireflexschichten zur Entspiegelung von Gläsern [Gom00, Yol85], Interferenzfilter [Hus98, Löbo3], staubabweisende Schichten [Gla11], transparent leitfähige Oxide als optische Schalter [Aslo4, Deb05, Pro08], ferroelektrische [Löb98] und mikrostrukturierte anorganische Oberflächen [Her01a] hergestellt.

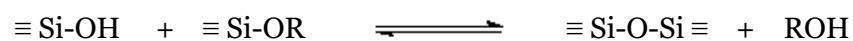
Hybridpolymere Materialien finden dagegen Anwendung als kratzbeständige Oberflächen [Che11, Scho3], wasserdampf- und sauerstoffabweisende Barrierschichten [Kimo8, Vas09], Korrosionsschutz [Kro11] und farbgebende Schichten im dekorativen Bereich [Kroo1].

Im Folgenden sollen die beiden Materialklassen genauer beschrieben werden.

2.2.1 Anorganische Systeme

Beim Sol-Gel-Prozess werden Partikel aus molekularen Vorstufen (engl.: Precursor) erzeugt [Löbo6b]. Als Vorstufen werden im Sol-Gel-Prozess vorwiegend Alkoxysilane $\text{Si}(\text{OR})_4$ und Metallalkoxide $\text{M}(\text{OR})_n$ mit einem Zentralatom (M) und Alkoholatfunktionalitäten (OR) eingesetzt [Ber94, Hen90]. Neben Silizium dienen vor allem Aluminium, Zirkon bzw. Titan als Ausgangsmaterialien für das Sol-Gel-Verfahren [Haa03, Ile79].

Der Sol-Gel-Prozess unterscheidet zwei Teilreaktionen der molekularen Vorstufen: Hydrolyse und Kondensation, die beide sowohl säure- als auch basenkatalysiert ablaufen können. Die Hydrolyse des Sol-Gel-Prozesses kann durch eine $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion (nucleophile Substitution 2. Ordnung) unter Inversion der Konfiguration am Siliziumatom beschrieben werden, wobei die Alkoholatgruppen des Siliziumalkoxids abgespalten und durch Hydroxygruppen ersetzt werden [Wago2, Wrio1]. Während der Kondensationsreaktion wird ein Alkohol- oder Wassermolekül freigesetzt und es erfolgt eine Vernetzung. Die Kondensation verläuft über einen geladenen Übergangszustand, der schnell gebildet wird und durch einen langsamen Angriff eines zweiten hydrolysierten Siliziumalkoxids zum Kondensationsprodukt reagiert [Wrio1]. In den nachfolgenden Gleichungen sind die Teilreaktionen des Sol-Gel-Prozesses dargestellt.



Da die Hydrolyse- und Kondensationsreaktion gleichzeitig ablaufen, entstehen während des Sol-Gel-Prozesses durch Polymerisation von Monomeren zu Dimeren kolloiddisperse Partikel, die in der Größenordnung von wenigen Nanometern liegen (Sol) [Ile 79, Wrio1]. Im weiteren Verlauf der Reaktion können je nach Synthesebedingungen die einzelnen Partikel zu einer Größe von 1 nm bis größer 100 nm anwachsen und/oder mit fortschreitender Kondensation ein dreidimensional verknüpftes Netzwerk (Gel) bilden.

Das Wachstum der Partikel und die Netzwerkbildung sind vom pH-Wert der Reaktionslösung abhängig. Liegt dieser für Siliziumalkoxide bei > 2 , wächst das Partikel und gewinnt an Größe, hat die Lösung dagegen einen pH-Wert < 2 , ist das Wachstum des Partikels verlangsamt und es bildet sich ein Netzwerk aus, das schließlich zu einer Vergelung führt. Ein Gel wird als ein viskoelastisches und an Flüssigkeit reiches partikuläres System definiert [Bri90]. Die beiden beschriebenen Grenzfälle lassen sich nur bedingt voneinander abgrenzen. Neben dem Wachstum der Partikel findet immer eine Vernetzung statt [Löbo6a]. In Abbildung 2 ist die Kondensation eines silikatischen Systems in Abhängigkeit des pH-Wertes ausgehend von Orthokieselsäure ($\text{Si}(\text{OH})_4$) schematisch dargestellt.

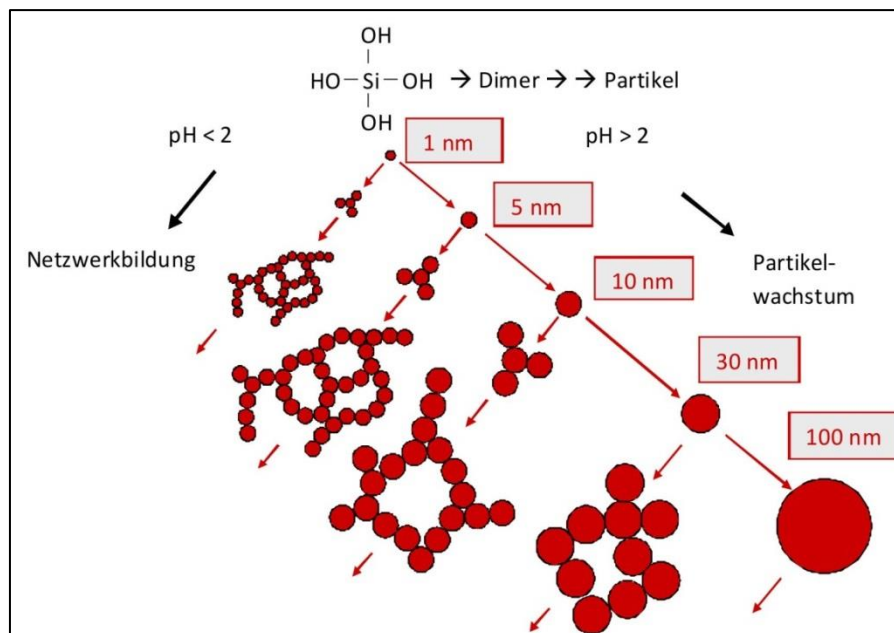
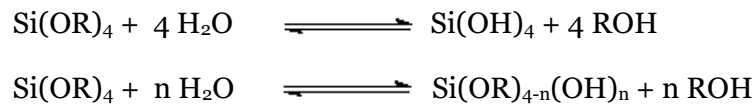


Abbildung 2: Kondensation eines silikatischen Systems in Abhängigkeit des pH-Wertes ausgehend von Orthokieselsäure ($\text{Si}(\text{OH})_4$) [Bri90, Ile79, Löbo6a]

Die Mikrostruktur des dreidimensional verknüpften Netzwerkes hängt neben dem pH-Wert der Reaktionslösung von weiteren Parametern wie von der Art des Lösungsmittels, des Katalysators, der Reaktionstemperatur und des molaren H_2O /Alkoxygruppen-Verhältnisses ab [Bri90, Fido3]. Das molare H_2O /Alkoxygruppen-Verhältnis wird auch als ROR-Wert (Wassergehalt) bezeichnet und beschreibt den Zusammenhang zwischen der zur Hydrolyse- und Kondensationsreaktion zur Verfügung stehenden Molmenge an Wasser und der Molmenge an Alkoxygruppen.

$$ROR = \frac{n(\text{H}_2\text{O})}{n(-\text{OR})}$$

Die Hydrolyse und Kondensation der molekularen Vorstufen wird daher maßgeblich vom ROR-Wert beeinflusst [Goe01]. Man unterscheidet dabei je nach vorhandener Wassermenge in der Reaktionslösung zwischen vollständiger Hydrolyse, bei der ein Ersatz aller Alkoxygruppen durch OH-Gruppen stattfindet, und partieller Hydrolyse [Brigo, Goe01].



Je mehr Wasser während der Reaktion zur Verfügung steht, desto mehr Alkoxygruppen werden hydrolysiert und können anschließend eine Kondensationsreaktion eingehen, wodurch eine höhere dreidimensionale anorganische Vernetzung erfolgen kann.

Man unterscheidet insgesamt drei Bereiche des ROR-Wertes: $\text{ROR} < 0,5$; $\text{ROR} = 0,5$; $\text{ROR} > 0,5$. Da bei einer Kondensationsreaktion Wasser als Reaktionsprodukt frei wird, können rechnerisch bei einem ROR-Wert von 0,5 alle Alkoxygruppen hydrolysiert und somit theoretisch ein vollständig kondensiertes Netzwerk ausgebildet werden. Aufgrund sterischer Effekte stehen allerdings nicht alle Alkoxygruppen für eine Substitutionsreaktion zur Verfügung, wodurch ein Rest nicht hydrolysiertes Alkoxygruppen im Netzwerk verbleibt. Bei einem ROR-Wert $< 0,5$ kann dagegen keine vollständige Hydrolyse der Alkoxygruppen erfolgen, da in der Reaktionslösung nicht genügend Wassermoleküle zur Verfügung stehen. Es verbleiben nicht hydrolysierte Alkoxygruppen im Netzwerk, man erhält ein über mehrere Wochen stabiles Sol. ROR-Werte $> 0,5$ führen aufgrund der überschüssigen Wassermenge zu einer nahezu vollständigen Hydrolyse der Alkoxygruppen und erhöhen dadurch den Vernetzungsgrad. Der hohe Vernetzungsgrad bei ROR-Werten $> 0,5$ wirkt sich allerdings negativ auf die Topfzeit, d.h. die Zeit bis zum Vergelen des Sols, aus, die in der Regel maximal wenige Tage beträgt [Goe01].

2.2.2 Hybridpolymere

Hybridpolymere sind neben den anorganischen Systemen die zweite Klasse der Sol-Gel-Materialien und können als prägbare Systeme eingesetzt werden. Als Ausgangsverbindungen werden vor allem organisch-modifizierte Trialkoxysilan- bzw. Dialkoxysilan-Verbindungen ($\text{R}'\text{Si(OR)}_3$ oder $\text{R}'_2\text{Si(OR)}_2$) verwendet. Diese weisen im Vergleich zu den Alkoxiden aufgrund der organischen Funktionalität R' eine SiC-Bindung auf. Je nach Wahl des organischen Restes R' der eingesetzten Ausgangsverbindungen können diese innerhalb der anorganischen, silikatischen Matrix als organische, reaktive Netzwerkbildner (z.B. Vinyl-, Methacrylat-, Epoxyreste) oder Netzwerkwandler (z.B. Alkyl- oder Phenylreste) fungieren [Amb91, Sch92] und die resultierenden Materialeigenschaften hinsichtlich Mikrostruktur, Beständigkeit und Flexibilität ge-

zielt steuern [Kus99, Lin98]. Durch Kombination polymerer und glasartiger Eigenschaften der hybridpolymeren Materialien wird eine veränderte Reaktivität und Mikrostruktur erhalten [Bri90, Cer97, Che97, Sch89]. Somit können aus Hybridpolymeren beispielsweise Strukturen mit einer Tiefe > 5 µm hergestellt werden [Bar01, Nuno2]. Abbildung 3 zeigt eine Übersicht von Vorstufen zur Herstellung von anorganischen Sol-Gel-Systemen (Alkoxide, links) und Hybridpolymeren (Alkoxysilane, rechts).

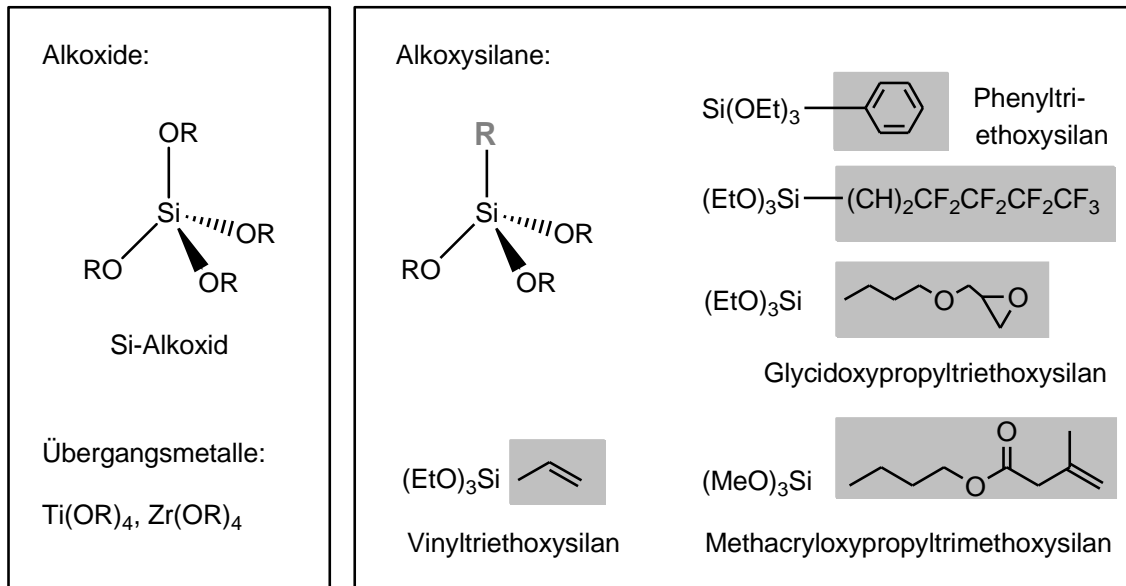


Abbildung 3: Vorstufen für anorganische Sol-Gel-Systeme (links) und Alkoxysilane als Komponenten von Hybridpolymeren (rechts) [Löbo6a]

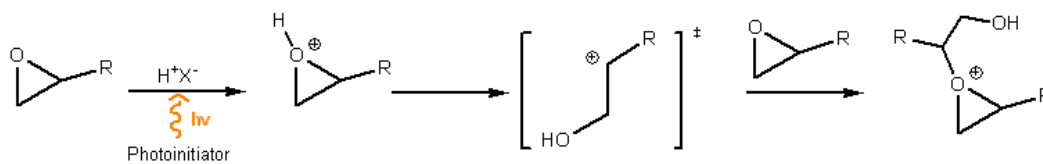
Hybridpolymere weisen im Allgemeinen aufgrund des hohen organischen Anteils eine geringe thermische Beständigkeit bis ca. 270 °C [Hou03, Woj07] auf, was z.B. eine Anwendung im Bereich der Photovoltaik für Dünnschichtszellen ($T > 800$ °C) zunächst ausschließt. Der hohe organische Anteil der hybridpolymeren Materialien führt zu einem Schrumpfen von ca. 50 % - 70 % nach thermischer Härtung bei 500 °C [Let11, Per09] und der Strukturverlust der nano- und mikroskaligen Strukturen nach thermischer Härtung ist nicht mehr gegeben. Durch Erhöhung des anorganischen Anteils z.B. Zugabe von TEOS [Kru95] kann der Schrumpfen bei einer thermischen Stabilität von 300 °C auf 25 % reduziert werden. In der Literatur ist weiterhin die Reduzierung des Schrumpfens durch den Einbau von anorganischen SiO₂-Partikeln in die hybridpolymere Matrix beschrieben [Löbo2, Scho0].

Die Darstellung von hybridpolymeren Netzwerken erfolgt über den Sol-Gel-Prozess [Haa00]. Dabei kann die Vernetzung über rein anorganische Cluster oder beispielsweise im Fall von Doppelbindungs- bzw. epoxidhaltigen Systemen über organische Funktionalitäten nach thermischer oder photochemischer induzierter Polymerisation erfolgen. Das anorganische Netzwerk entsteht durch Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen der molekularen Vorstufen und Kondensation der gebildeten Sila-

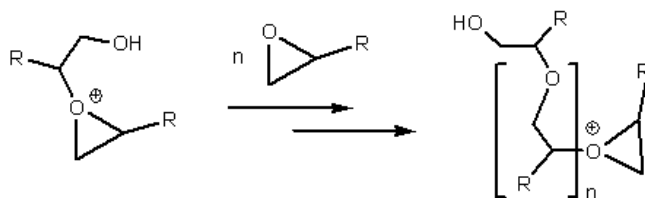
nolgruppen. Dabei wird die Hydrolysereaktion von der organischen Funktionalität des Hybridpolymers beeinflusst. Methacrylat-funktionalisierte Hybridpolymere sind beispielsweise im Vergleich zu epoxy-funktionalisierten Hybridpolymeren hydrolyseempfindlicher und weisen daher nach gleicher Reaktionszeit höhere anorganische Kondensationsgrade auf [Brig0, Sep08, Wrio1]. Das organische Netzwerk wird nach UV-basierter bzw. thermischer Induzierung durch kationische (Epoxy) bzw. radikalische (Methacrylat) Polymerisation der organischen Funktionalitäten gebildet.

Nachfolgend ist die UV-induzierte kationische Polymerisation eines epoxyfunktionalisierten Alkoxysilans dargestellt. Nach Aktivierung eines Photoinitiators durch UV-Licht findet eine kationisch induzierte Öffnung des Epoxidrings über einen positiv geladenen Übergangszustand statt und es entsteht nach Polymerisation mit einem weiteren epoxyfunktionalisierten Alkoxysilan ein positiv geladenes Dimer. Dieses polymerisiert in einer Kettenwachstumsreaktion zu einem dreidimensionalen organischen Netzwerk (Polyether).

Startreaktion



Kettenwachstum



Die Ringöffnungsreaktion der Epoxyfunktionalität kann außerdem thermisch induziert erfolgen. Dabei wird sowohl unter saurer als auch basischer Katalyse über einen S_N2 -Mechanismus ein trans-Diol gebildet [Sep01]. Die saure Katalyse erfolgt durch Protonenangriff am Sauerstoff des Epoxides, während bei der basischen Katalyse der Angriff des Nucleophils an den endständigen Kohlenstoff des Oxirans erfolgt. Bei der sauer katalysierten Ringöffnung entsteht ein Diol. Die basische Ringöffnung kann neben der Glykolbildung bei weiterer Reaktion des „in situ“ gebildeten sehr reaktiven -O- als Nucleophil an einem benachbarten Epoxid zu einer Polyetherkette führen. Durch Zusatz geeigneter nucleophiler Starter, wie z.B. 1-Methylimidazol (MI), wird unter Öffnung des Epoxidrings eine Polymerisation zu einem Polyethergerüst gezielt eingeleitet

[Amb91, Sch95]. Abbildung 4 zeigt die thermisch induzierte Ringöffnungsreaktion eines epoxyfunktionalisierten Hybridpolymers unter sauren bzw. basischen Bedingungen.

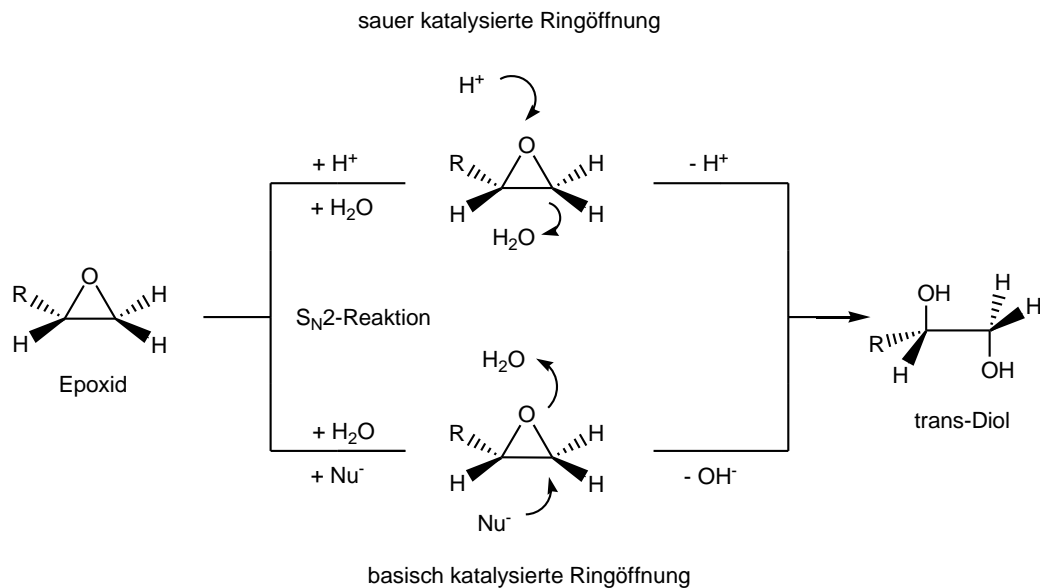


Abbildung 4: thermisch induzierte Ringöffnungsreaktion eines epoxyfunktionalisierten Hybridpolymers unter sauren bzw. basischen Reaktionsbedingungen

Werden hybridpolymere Vorstufen (GPTEs, MPTEs) mit rein anorganischen Vorstufen ($\text{Si}(\text{OEt})_4$, TEOS) via Sol-Gel-Prozess umgesetzt, entstehen durch anorganische Kondensationsreaktionen Solpartikel, deren Oberfläche organisch funktionalisiert ist [Bir90, Löbo6b, Wrio1]. Durch anschließende UV-Härtung vernetzen die Epoxy- bzw. Methacrylatfunktionalitäten und das Hybridpolymer härtet aus. Auf der Nanoskala betrachtet besteht das Material aus getrennten anorganischen und organisch polymerisierten Bereichen. Abbildung 5 zeigt eine schematische Darstellung der Vernetzungsreaktion eines epoxyfunktionalisierten Hybridpolymers.

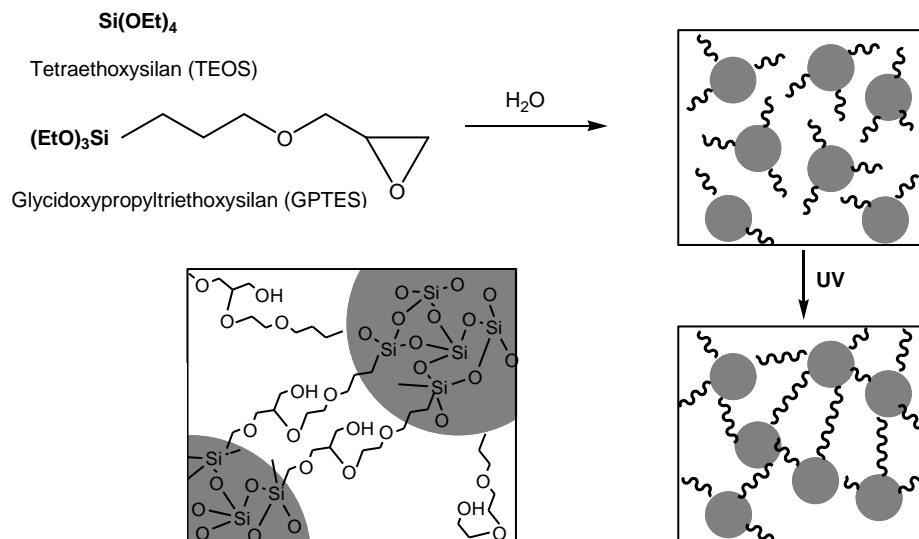


Abbildung 5: schematische Darstellung der Vernetzungsreaktion eines epoxyfunktionalisierten Hybridpolymers; mittlerer Ausschnitt: Visualisierung anorganisch und organisch vernetzter Bereiche auf Nanoebene

Auch unter der Stoffklasse der ORMOCER®e bekannt bilden hybridpolymere Materialien am Fraunhofer ISC seit über 25 Jahren einen wichtigen Forschungs- und Entwicklungsschwerpunkt [Haa03, San05, Sch90, Scho1]. Dabei reicht die Anwendung der ORMOCER®e von funktionalen Schichten z.B. zur Erhöhung der Abriebfestigkeit, Kratzbeständigkeit, Migrationsbarrieren, bis hin in den Bereich Mikrosystemtechnik als Dielektrika oder Feststoffionenleiter bzw. in den Bereich kompakte Werkstoffe wie Dentalpulver und nanoporöse Hohlfasern [Haa03, Löbo2, Scho1].

In der vorliegenden Arbeit wird das Hybridnetzwerk sowohl durch Vernetzung anorganischer Cluster als auch durch kationische Polymerisation von Epoxyfunktionalitäten erzeugt. Neben der hybridpolymeren Vorstufe Glycidoxypropyltriethoxysilan (GPTES) wird die anorganische Vorstufe Tetraethoxysilan (TEOS) zum Aufbau des Hybridnetzwerkes eingesetzt.

2.2.3 Nanopartikel

Hybridpolymere Sol-Gel-Systeme können durch anorganische SiO_2 -Partikel modifiziert werden, um gezielt Eigenschaften wie mechanische Stabilität oder geringes Schrumpfverhalten während des thermischen Nachhärtens einzustellen. Im Folgenden werden Anwendungen und verschiedene Herstellverfahren von oxidischen Partikeln aufgezeigt.

Partikel auf Basis oxidischer Verbindungen werden beispielsweise für katalytische, optische und medizinische Anwendungen [Was02, Nov01, Pen03, Tap02] entwickelt. In Schichten dienen sie zur Steigerung der Kratzfestigkeit von Lacken, zur Erhöhung der Reaktivität aufgrund ihrer spe-

zifischen Oberfläche bzw. zum Einstellen spezieller Eigenschaften wie Magnetismus [Caro04, Gelo7, Schoo, Scho4]. Als Nanopartikel können unter anderem Partikel beliebiger Metalloxide eingesetzt werden. Bevorzugt werden neben Partikeln aus Siliziumdioxid, die als Modellsystem für sphärische oxidische Nanopartikel gelten, auch Aluminiumoxid oder Titandioxid eingesetzt.

Metalloxidische Nanopartikel lassen sich nach verschiedenen Verfahren herstellen: Nasschemische Verfahren wie Emulsions- und Fällverfahren, via Sol-Gel-Chemie oder Aerosolmethoden [Gelo7, Pato5, Pato9]. Im Folgenden wird die Herstellung von SiO_2 -Partikeln genauer beschrieben.

Großtechnisch können SiO_2 -Partikel durch Flammenhydrolyse hergestellt werden [Ebeo5, Lag97, Pato7, Stao2]. Dazu wird ein homogenes Gasgemisch aus Siliziumtetrachlorid, Wasserstoff und Luft in einem gekühlten Verbrennungsraum umgesetzt [Ett93]. In der Knallgasflamme reagiert SiCl_4 mit dem intermediär gebildeten Wasser spontan und quantitativ unter Bildung von SiO_2 [Ebeo5, Lag97]. Die Teilchengrößen liegen für SiO_2 -Partikel zwischen 7 nm und 40 nm, wobei die Primärpartikel frei von Poren sind und eine geringe Anzahl an Silanolgruppen auf ihrer Oberfläche tragen [Pato7].

Von großtechnischer Bedeutung ist außerdem die Darstellung kolloidaler SiO_2 -Dispersionen mittels Zugabe von Wasserglaslösung (Natriumsilikatlösung) zu verdünnter Säure oder durch deren Überführung in die protonierte Form mittels Ionenaustauscher [Wei82].

Ein bekanntes Verfahren zur Darstellung monodisperser Silikapartikel mit einem Durchmesser von 0,02 bis 1 μm wurde im Jahre 1968 von Stöber et. al entwickelt [Stö68]. Die Darstellung der SiO_2 -Partikel erfolgt durch Hydrolyse und Kondensation eines Siliziumalkoxids, wie z.B. Tetraethoxysilan (TEOS), in einem Gemisch aus Wasser, Ammoniak und einem kurzkettigen Alkohol, z.B. Ethanol [Bri90, Buc98]. Die Partikelgröße kann durch die Ammoniak- und Wasserkonzentration, die eingesetzten Lösungsmittel und die Reaktionstemperatur gesteuert werden [Bog88, Guno8, Hel81]. Das als „Eintopfsynthese“ durchführbare nasschemische Verfahren kann die Agglomeration der Partikel vermeiden. Die Partikelgröße ist im Bereich von ca. 5 nm bis 1 μm einstellbar [Gelo7]. Die Herstellung der in der vorliegenden Arbeit verwendeten SiO_2 -Partikel ist in [Pat93, Pat97, Pat10] im Detail beschrieben.

2.3 Schichtbildung

Im Folgenden werden die Mechanismen der Schichtbildung ausgehend vom Tauchbeschichtungsprozess einer hybridpolymeren Sol-Gel-Schicht beschrieben. Der Tauchbeschichtungsprozess stellt eine Methode dar, die zur kosteneffizienten Herstellung von gleichmäßigen Schichten

z.B. für optische Anwendungen (Filter, Antireflexschichten) dient [Gom00, Loe03]. Dabei wird das Substrat in die Beschichtungslösung eingetaucht und anschließend mit einer definierten Geschwindigkeit herausgezogen [Sch97a]. Abbildung 6 zeigt eine schematische Darstellung der Filmbildung durch Tauchbeschichtung aus einer kolloiddispersen Beschichtungslösung nach Brinker [Bri90].

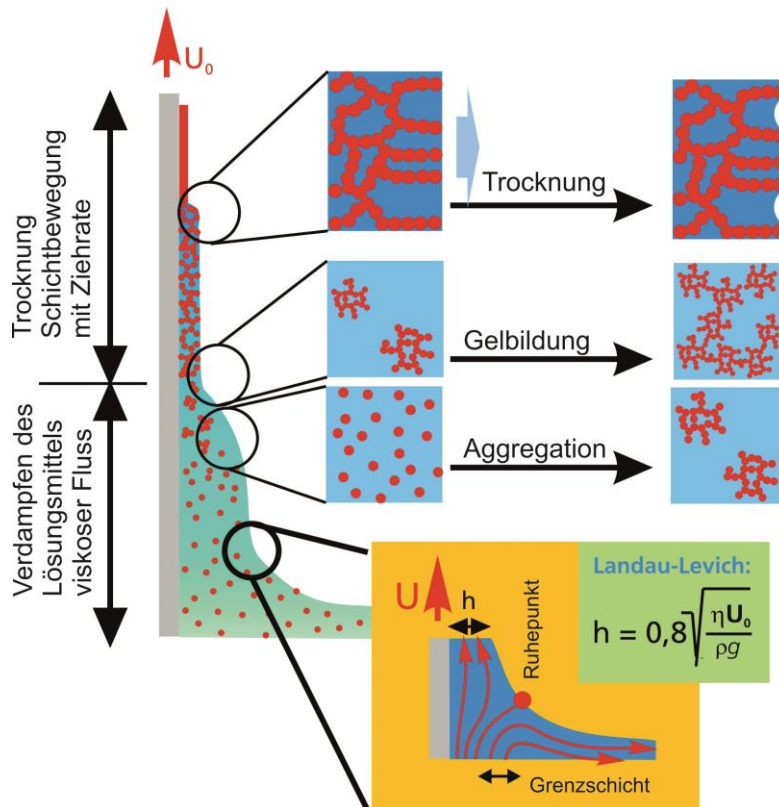


Abbildung 6: schematische Darstellung der Filmbildung durch Tauchbeschichtung aus einer kolloiddispersen Beschichtungslösung nach Brinker [Bri90]

Die Schichtbildung und -trocknung lässt sich mit drei gleichzeitig ablaufenden Stufen beschreiben: Aggregation, Gelbildung und Trocknung [Löb03a, Sch88a]. Chemische Reaktionen wie Hydrolyse und Kondensation führen zur Aggregationsbildung der Solpartikel und einem Anstieg der Solviskosität. Die gleichzeitig stattfindende Verdichtung (= Schrumpfung) der Schicht kann zunächst durch viskoses Fließen ausgeglichen werden. Sobald sich ein Gelnetzwerk ausgebildet hat („Sol-Gel-Übergang“), weist das Schichtmaterial viskoelastische Eigenschaften auf. Während der Trocknung der Schicht kommt es zur Ausbildung von Flüssigkeitsmenisken zwischen dem anorganischen Gerüstmaterial an der Filmoberfläche, die aufgrund von wirkenden Kapillarkräften zu lokalen Zugspannungen führen (constant rate period) und durch die Laplace-Gleichung beschrieben werden können. Im weiteren Trocknungsprozess wird das Lösungsmittel durch Fließen bzw. über die Gasphase aus den Poren transportiert und es findet eine Trocknung der mit Lösungsmittel benetzten Porenwände statt (falling rate period 1). „Lösungsmittelta-

schen“ innerhalb des Gelnetzwerkes bedingen oftmals den Einschluss von restlichen Lösungsmittelanteilen aufgrund der langen Diffusionswege [Bri90, Wri01]. Die aus den Kapillarkräften resultierenden Spannungen können zur Rissbildung führen. In diesem Fall kann die innere Kohärenz der Schicht (= Schichtzusammenhalt) den wirkenden Kräften nicht entgegenwirken. Anorganische Schichten erreichen aufgrund der beschriebenen Effekte eine maximale Schichtdicke von ca. 1 μm . Mit hybridpolymeren Materialien können dagegen Schichtdicken zwischen 3 μm - 50 μm erreicht werden, da erst bei thermischer oder UV-Härtung ein rigides Netzwerk ausgebildet wird [Löbo2], das zu Zugspannungen während der thermischen Härtung und Rissbildung führen kann.

Die Nassfilmschichtdicke ist von der Viskosität der Beschichtungslösung und der Ziehgeschwindigkeit während des Tauchbeschichtungsvorgangs abhängig und kann über die Landau-Levich-Gleichung berechnet werden [Bri91, Löbo2]. Dabei gilt: Je höher die Viskosität und je höher die Ziehgeschwindigkeit sind, desto dicker ist die Schicht. Um die Widerstandsfähigkeit der getrockneten und anschließend UV-gehärteten Schichten gegen äußere Einflüsse wie chemische bzw. mechanische Beständigkeit und Klimabeständigkeit zu erhöhen, werden diese thermisch nachbehandelt.

2.4 Schichtverdichtung und Rissbildung

Der Sol-Gel-Prozess ermöglicht über den kosteneffizienten Tauchbeschichtungsprozess, wie im vorherigen Kapitel beschrieben, die Herstellung von dünnen Schichtsystemen. Aus diesen können im Folgenden via UV-basierter Nanoimprintlithographie strukturierte Schichten hergestellt werden. Ein nachfolgender thermischer Härtungsschritt führt zur Verdichtung des Materials, die zur Rissbildung innerhalb der Schicht führen kann. Daher sind die Kenntnis und der Zusammenhang zwischen der Schichtbildung, der Verdichtung einer planaren oder strukturierten Schicht und der Tendenz zur Rissbildung erforderlich. Dabei dienen die Kenntnisse des Verdichtungsverhaltens und der Rissbildung einer planaren Schicht als Grundlage zur Untersuchung der in der vorliegenden Arbeit entwickelten temperaturstabilen, strukturierten Schichten und können auf diese übertragen werden.

In Abbildung 7 sind exemplarisch die von der Trocknung bis zur Verdichtung einer hybridpolymeren Schicht stattfindenden Prozesse auf molekularer Ebene schematisch dargestellt. Der Verdichtungsprozess von hybridpolymeren Materialien kann mit sechs einzelnen Stufen beschrieben werden.

Zu Beginn (I) findet die Trocknung der hybridpolymeren Schicht bei Raumtemperatur statt. Nach der Trocknung zeigt das anorganische Netzwerk einen geringen Vernetzungsgrad und weist einen hohen Anteil nicht reagierter Alkoholatgruppen bzw. Epoxygruppen auf.

Im nächsten Schritt erfolgt die UV-Härtung der organischen Funktionalitäten aus GPTES über eine kationische Polymerisation (II). Es entsteht ein organisches Netzwerk, das allerdings noch nicht vollständig vernetzt ist und weiterhin nicht reagierte Epoxygruppen aufweist. Weiterhin findet eine Nachvernetzung des anorganischen Netzwerkes aufgrund des Wärmeeintrags durch den IR-Anteil der UV-Strahlung statt. Allerdings verbleiben nicht reagierte Alkoholatgruppen im Netzwerk.

Anschließend (III) erfolgt eine vollständige thermische Nachvernetzung des organischen Netzwerkes bei 170 °C [Gig05]. Im Temperaturbereich zwischen 170 °C - 250 °C führt eine fortgesetzte Hydrolyse- und anschließende Kondensationsreaktion der noch vorhandenen Ethoxygruppen zur Nachvernetzung des anorganischen Netzwerkes (IV). Ab 250 °C bis einschließlich 500 °C werden organische Bestandteile wie C_xH_y-Struktureinheiten aus Epoxygruppen zersetzt (V). Bei Temperaturen > 500 °C läuft die Verdichtung des nun rein anorganischen Sol-Gel-Netzwerkes ab, die anschließend in einem glasartigen Zustand resultiert (VI) [Ked91, Ked94, Miy04, Rou99, Sch88b].

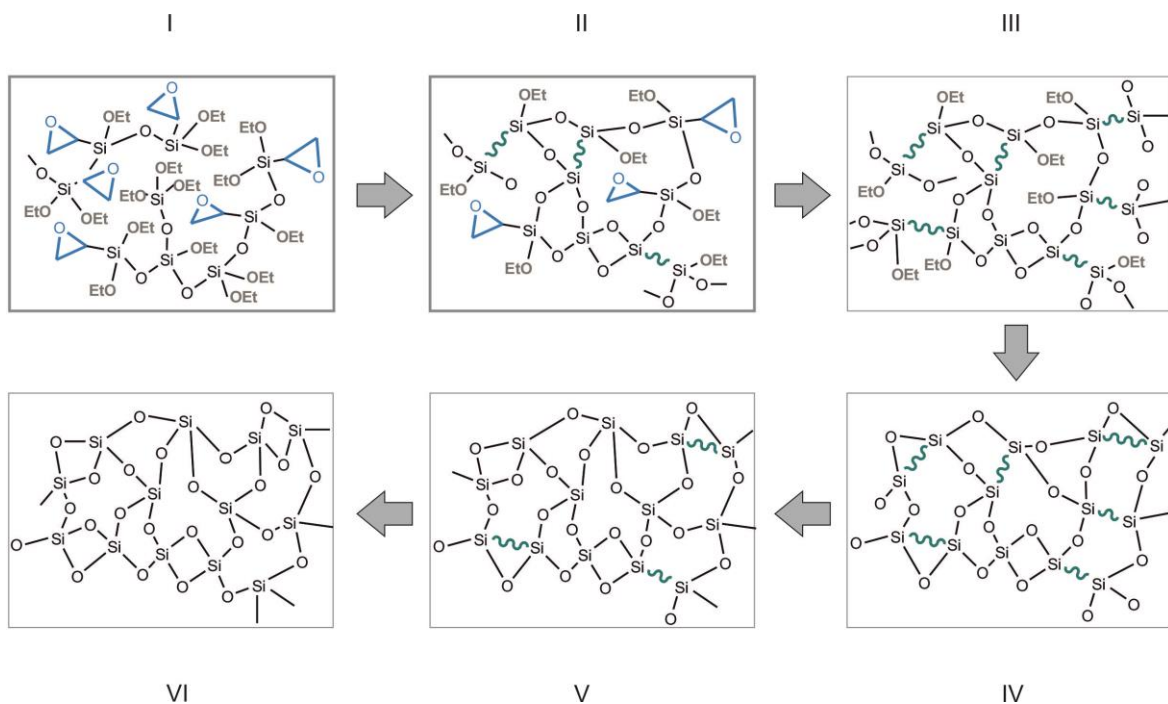


Abbildung 7: schematische Darstellung der Verdichtung einer hybridpolymeren Schicht

Aufgrund der Zersetzung der organischen Bestandteile resultiert ein Schrumpf > 60 % des hybridpolymeren Schichtmaterials senkrecht zum Substrat und es entstehen Zugspannungen innerhalb der Schicht [Bri92, Kozo6]. Die Gesamtspannung σ setzt sich aus einem intrinsischen σ_i und thermischen σ_{th} Anteil zusammen.

$$\sigma = \sigma_i + \sigma_{th}$$

Der thermische Spannungsanteil ist eine Funktion der Aushärtungstemperatur und resultiert aus dem Unterschied der Ausdehnungskoeffizienten von Substrat und Schicht [Bre99, Tho89]. Der intrinsische Spannungsanteil setzt sich aus verschiedenen Faktoren wie Beschichtungsmethode, Schichtschumpf und Schichtstruktur zusammen [Ata99, Koz03, Ott96]. Sol-Gel-basierte Schichten weisen im Allgemeinen ausschließlich Zugspannungen parallel zum Substrat auf [Bre01, Bri92]. Abbildung 8 zeigt das Schrumpfverhalten und die Entstehung von Zugspannungen innerhalb einer Sol-Gel-Schicht während der thermischen Aushärtung.

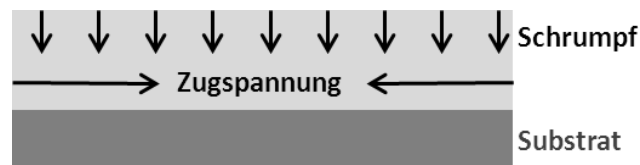


Abbildung 8: Schrumpfverhalten und Ausbildung der Zugspannung innerhalb einer Sol-Gel-Schicht während der thermischen Härtung

Zugspannungen innerhalb einer Schicht bzw. die Energie des Gesamtsystems können abgebaut werden, indem eine Verbiegung des Substrates während der thermischen Härtung stattfindet [Fli87]. Über den Biegeradius des einseitig beschichteten Substrates lässt sich im Folgenden die Gesamtspannung eines amorphen Schichtsystems berechnen [Meh97, Pre96, Skro0].

Im Jahr 1909 veröffentlichte G. Stoney seine Arbeit über die Untersuchung von Spannungen in Beschichtungen [Sto09]. Seine Erkenntnisse zur Berechnung der Spannungen in Beschichtungen wurde im Laufe der Jahre weiterentwickelt und es resultiert eine vereinfachte Formel, die es ermöglicht, die Spannung einer Schicht ohne Kenntnisse der Werkstoffeigenschaften der Beschichtung zu ermitteln [Bre99, Eico7, Fli87, Sto09].

$$\sigma = \frac{E_S d_S^2}{6 R d_f (1 - \nu_S)}$$

Die Gesamtspannung σ berechnet sich aus dem Young-Modul E_S des Substrates, der Poissonszahl ν_S des Substrats, des Biegeradius R des Substrats, der Substratdicke d_S und der Schichtdicke d_f der Schicht [Bre99, Fli87, Sto09]. Die Gültigkeit der vereinfachten Formel ist unter folgenden Voraussetzungen gegeben [Bro07]:

- Das Substrat weist ein linear elastisches Verhalten auf. Somit gilt die Formel für Glassubstrate nur unterhalb seiner Glasktemperatur. Oberhalb seiner Glasktemperatur lässt sich ein Glas plastisch verformen, somit ist die Gültigkeit des Young-Moduls nicht mehr gegeben.

- Der Krümmungsradius des Films entspricht dem Krümmungsradius des Substrats ($R_f = R_s$).
- Die Schichtdicke ist deutlich geringer als die Substratdicke und diese ist wiederum deutlich geringer als der Radius der Krümmung ($d_f \ll d_s \ll R_s$). Die Formel gilt somit für sehr stark gebogene Gläser nicht mehr.

Weisen Schichten eine größere Schichtdicke als die entsprechende kritische Schichtdicke des Systems auf, überwiegen die während der thermischen Härtung auftretenden Zugspannungen der inneren Kohärenz (Schichtzusammenhalt) der Schicht und es treten Risse auf [Eva88]. Die kritische Schichtdicke wurde für anorganische Materialien und Bedingungen zu ca. $1,0 \mu\text{m}$ bestimmt [Koz00b, Koz02, Roe99] und definiert die Schichtdicke nach thermischer Härtung bei $500 \text{ }^\circ\text{C}$, die keine Risse zeigt. Um dennoch rissfreie Schichten mit einer Schichtdicke $> 1,0 \mu\text{m}$ realisieren zu können, kann das anorganische Netzwerk durch hybridpolymere Vorstufen [Sec00], kontrollierte Hydrolyse- und Kondensationsbedingungen [Bur99, Löbo3a], schnelle Heizraten während des Verdichtungsprozesses [Ked94, Sch97] und Antirissadditive [Koz00a, Koz00b, Koz03] flexibilisiert werden.

3. Motivation und Zielsetzung

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Entwicklung hochtemperaturstabiler, mikro- und nanostrukturierter Schichten via UV-Nanoimprintlithographie auf Basis von hybridpolymeren Sol-Gel-Systemen. Neben Schichtdicken im Bereich $> 5 \mu\text{m}$ und einer thermischen Stabilität $> 500 \text{ }^\circ\text{C}$ soll das entwickelte, hybridpolymere Material eine hohe Strukturtreue $> 90 \%$ nach thermischer Härtung aufweisen. Dies soll durch ein geringes Schrumpfverhalten von $< 20 \%$ gewährleistet werden. Um die entsprechenden Anforderungen an das Material realisieren zu können, ist die Kenntnis über die Netzbildung der flüssigen, hybridpolymeren Vorstufe und über das Verdichtungsverhalten während der thermischen Härtung hin zu einem rein anorganischen System erforderlich.

Der Einfluss chemischer und verfahrenstechnischer Syntheseparameter wie ROR-Wert, organische Funktionalisierung, Lösungsmittelgehalt und Lagerungstemperatur auf die Netzbildung der flüssigen hybridpolymeren Vorstufe soll den gezielten Aufbau eines hybridpolymeren SiO_2 -Netzwerkes ermöglichen. Als Basis dienen organisch modifizierte und anorganische Sol-Gel-Vorstufen. Dadurch können Eigenschaften wie Langzeitstabilität als Tauchbeschichtungslack über mehrere Wochen realisiert werden. Reaktiv in den Tauchbeschichtungslack eingebettete SiO_2 -Partikel sollen weiterhin in Abhängigkeit des Partikelanteils und der Partikelmorphologie das Verdichtungsverhalten als planare Schicht während der thermischen Härtung steuern und eine Korrelation mit der resultierenden Mikrostruktur der anorganischen Systeme ermöglichen. Ein möglicher Übertrag der gewonnenen Erkenntnisse aus der Untersuchung von planaren auf strukturierte Schichten soll geprüft und somit das Verhalten der dreidimensionalen Strukturen während der thermischen Härtung aufgeklärt werden. Der Fokus liegt dabei auf der resultierenden Strukturqualität und Formgenauigkeit im Vergleich zur Masterstruktur nach thermischer Härtung.

Die Anwendung der entwickelten temperaturstabilen nano- und mikroskaligen Strukturen soll im Bereich der Photovoltaik als Poly-Si-Dünnschichtsolarzellen bzw. Photonik als photonische Kristalle liegen. Durch Verwendung von Substraten mit strukturierten Sol-Gel-Systemen sollen angepasste Lichteinfangstrukturen realisiert und somit die optischen Verluste der Poly-Si-Dünnschichtsolarzellen minimiert werden. Ziel ist die Erhöhung der Effizienz und der Ausbeute der Poly-Si-Dünnschichtsolarzellen, indem ein gering schrumpfendes Material mit hoher Strukturqualität nach thermischer Härtung als maßgeschneiderte, hoch absorbierende Struktur bereitgestellt wird.

4. Material und Methodik

4.1 Chemikalien und Füllstoffpartikel

In Tabelle 2 sind die zur Synthese verwendeten Chemikalien aufgeführt. Diese wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt. Zur Hydrolyse der Alkoxide wurde vollentsalztes Wasser verwendet.

Tabelle 2: Übersicht verwendeter Chemikalien mit Hersteller und Reinheitsgrad

Bezeichnung	Hersteller	Reinheit
2-Propanol	Merck	> 98 %
3-Glycidoxypropyltriethoxysilan (GPTES)	ABCR	≥ 97 %
Chloroform-d ₁	Sigma Aldrich	≥ 99,5 %
Chrom(III)-Acetylacetonat	Sigma Aldrich	97%
Elastosil RT601 A / B	Wacker	-
Ethanol	ABCR	98 %
Irgacure 250	Ciba	-
Methyltriethoxysilan (MTEOS)	ABCR	≥ 99 %
Organosilicasol™ (IPA-ST, SiO ₂ -Partikel in Isopropanol, 30 mass %)	Nissan Chemicals	-
Organosilicasol™ (IPA-ST-UP, SiO ₂ -Partikel in Isopropanol, 15 mass %)	Nissan Chemicals	-
Tetraethoxysilan (TEOS)	ABCR	≥ 99 %
Tetramethylsilan (TMS)	Sigma Aldrich	≥ 99,9 %
para-Toluolsulfonsäure (pTSH)	Merck	98 %

Organosilicasol® ist eine kolloiddisperse Lösung von amorphem Siliziumdioxid (SiO₂) in Isopropanol. Das Siliziumdioxid liegt in Form von sphärischen (IPA-ST) bzw. verzweigten (IPA-ST-UP) Partikeln vor, die an der Oberfläche laut Hersteller hydroxyliert und organisch funktionalisiert (Organo-) sind. Die Primärpartikelgröße liegt im kolloidalen Bereich und beträgt nach Herstellerangaben durchschnittlich 10 - 15 nm (IPA-ST) bzw. 9 - 15 nm/40 – 100 nm (IPA-ST-UP), was durch TEM-Aufnahmen bestätigt werden konnte. Es handelt sich dabei um eine homogene, sich nicht entmischende, niedrigviskose alkoholische Dispersion mit einem Massenanteil von 30 mass% (IPA-ST) bzw. 15 mass% (IPA-ST-UP). Stickstoffsorptionsmessungen ergeben eine spezifische Oberfläche der Partikel von 221 m²/g (IPA-ST) bzw. 238 m²/g (IPA-ST-UP). Zur Bestimmung der BET-Oberfläche wurden die jeweiligen Dispersionen bei 80 °C einge-

dampft und der verbleibende Feststoff via N₂-Sorption vermessen. Der pH-Wert der Dispersionen liegt bei 2 – 5 (vgl. Sicherheitsdatenblatt).

4.2 Synthesevorschriften

4.2.1 Herstellung hybridpolymerer Sol-Gel-Binder

Die hybridpolymeren Binder werden aus den molekulardispersen, unverdünnten Vorstufen GPTES/MTEOS und TEOS synthetisiert. GPTES/MTEOS und TEOS werden in einem konstanten Stoffmengenverhältnis von 4 : 1 vorgelegt. Die Hydrolyse der Vorstufen erfolgt durch Zugabe von pTSH angesäuertem, vollentsalztem Wasser ($c(\text{H}^+) = 0,78 \text{ mol/l}$), wobei der ROR-Wert (= Stoffmengenverhältnis von Reaktionswasser zu Alkoholatgruppen) zwischen 0,2 und 1,0 liegt. Die Rührzeit beträgt 1 h. Nach erfolgter exothermer Reaktion (57 °C) wird das durch Hydrolyse- und Kondensationsreaktion entstandene Ethanol unter vermindertem Druck vollständig entfernt (90 mbar/45 °C/60 min) und der hybridpolymere Binder erhalten. Die Lagerung des Binders erfolgt bei Raumtemperatur unter Ausschluss von UV-Strahlung. Tabelle 3 zeigt eine Übersicht der hergestellten hybridpolymeren Bindersysteme.

Tabelle 3: Übersicht der Stoffmengenverhältnisse hergestellter hybridpolymerer Binder

Bezeichnung	ROR-Wert	Stoffmengenverhältnis		
		GPTES	TEOS	MTEOS
GTM 410/0,2	0,2	4	1	0
GTM 410/0,3	0,3	4	1	0
GTM 410/0,4	0,4	4	1	0
GTM 410/0,5	0,5	4	1	0
GTM 410/1,0	1,0	4	1	0
GTM 311/0,4	0,4	3	1	1
GTM212/0,4	0,4	2	1	2

4.2.2 Tauchbeschichtungslack

Zur Herstellung des Tauchbeschichtungslacks wird der hybridpolymere Binder in einem Gefäß unter Lichtausschluss vorgelegt und anschließend mit Isopropanol bzw. der kolloiddispersen SiO₂-Partikeldispersion versetzt. Der Partikelanteil liegt bei 0 mass%, 25 mass%, 40 mass%, 50 mass% bzw. 100 mass% und definiert sich als das Molverhältnis der SiO₂-Partikel zur Summe der Stoffmenge von SiO₂ im Gesamtsystem resultierend aus den SiO₂-Partikeln und dem hybridpolymeren Binder:

$$\text{Partikelfüllgrad} = \frac{n(\text{SiO}_2(\text{Partikel}))}{n(\text{SiO}_2(\text{Partikel} + \text{Binder}))}$$

Der Lösungsmittelgehalt liegt konstant bei 70 mass% und wird durch Zugabe von Isopropanol eingestellt. Unter kräftigem Rühren wird eine UV-Starterlösung (Irgacure 250 in Isopropanol, 37,5 mass%) zugegeben und 1 h weitergerührt. Der Gehalt des UV-Starters liegt bei 1 mass% und bezieht sich auf die Gesamtmasse des Tauchbeschichtungslacks ($c(\text{Irgacure 250}) = 1,5 \text{ mol/1 mol Epoxygruppe}$). Ausschließlich bei einem Partikelanteil von 100 mass% wurde kein UV-Starter zugegeben. Die Lagerung des Tauchbeschichtungslacks erfolgt bei Raumtemperatur.

4.2.3 Nomenklatur

Im Folgenden soll zum besseren Verständnis eine einheitliche Nomenklatur der in der vorliegenden Arbeit entwickelten hybridpolymeren Binder- und Tauchbeschichtungslacksysteme eingeführt werden. Die Bezeichnung des Standardbindersystems lautet GTM410_0,4_2d und beschreibt zum einen das Verhältnis der eingesetzten Monomere **G**PTES, **T**EOS und **M**TEOS von 4 : 1 : 0, zum anderen gibt der Zahlenwert nach dem tiefgestellten Strich den verwendeten ROR-Wert (Wassergehalt zur Hydrolyse und Kondensation) an. Die Lagerungszeit des hybridpolymeren Binders bei Raumtemperatur wird mit 2 d angegeben. Analog wird ein **Tauchbeschichtungslack** (TBL) mit TBL410_0,4_2d bezeichnet und beschreibt den eingesetzten hybridpolymeren Binder mit der Abkürzung 410 bzw. den zur Bindersynthese verwendeten ROR-Wert von 0,4. Mit 2 d wird wiederum die Lagerungszeit bei Raumtemperatur angegeben. Handelt es sich um einen partikelmodifizierten Tauchbeschichtungslack, wird der Partikelanteil über eine Prozentangabe und die Partikelmorphologie über k (k = kugelförmig) bzw. v (v = verzweigt) angegeben: TBL410_0,4_40%**k**_2d.

4.3 Probenpräparation

4.3.1 Schichtherstellung

Die Tauchbeschichtungen werden an der von der Firma EHM (Elektrotechnik Hoffmann Martin GmbH) maßangefertigten Beschichtungsanlage mit einem Steuergerät vom Typ SIMATIC OP17 der Firma Siemens, durchgeführt. Als Substrate werden Borosilikatglas (Schott, Borofloat® 3.3, 3 x 50 x 100 mm, 2,2 g/cm³) oder Kalknatronglas (Schott, 4 x 50 x 100 mm, 2,5 g/cm³) verwendet. Die Reinigung erfolgt mittels Ethanol durch Abwischen mit einem Reinraumtuch und anschließendem Abblasen mit Druckluft, um eine möglichst partikelfreie Oberfläche zu gewährleisten. Um eine einseitige Beschichtung zu ermöglichen, wird die nicht zu beschichtende Seite (Zinnbadseite) mit einer Klebefolie (3M Scotch Brand Tape) abgeklebt. Die Zinnbadseite entspricht der Seite des Substrats, die während des Floatprozesses zur Glasherstellung in Richtung des Zinnbades zeigt, die andere Seite des Substrats wird als Luftseite bezeichnet. Zur Bestimmung der Zinnbadseite wurde ein Gerät TinCheck® der Firma Bohle verwendet.

Die Haltezeit des Substrats im Tauchbeschichtungslack beträgt 10 s. Der anschließende Beschichtungsvorgang erfolgt mit einer definierten Geschwindigkeit (5 - 50 cm/min). Nach Entfernen der Folie erfolgt die UV-Härtung mit einer 400 W UV-Lampe (Hg-Strahler, $\lambda_{\max} = 395$ nm) für 60 s, welche mit einem Dymax 5000EC Gerät betrieben wird. Die thermische Nachhärtung erfolgt in einem Nabatherm Ofen N250/85A bei Temperaturen zwischen 100 °C – 500 °C für eine Dauer von 20 Minuten bzw. 1 h (Aufheizrate: 5 K/min).

Die Schichten zur Bestimmung der Zugspannung während der thermischen Härtung werden auf Kalknatronglas (Micro Kern, 0,17 mm x 50 mm x 50 mm, 2,5 g/cm³) hergestellt. Die thermische Nachhärtung erfolgt liegend auf einer Glaskeramikscheibe.

4.3.2 Pulverherstellung

Zur Herstellung von Sol- bzw. Lack-Pulvern werden das Bindersystem bzw. der Tauchbeschichtungslack mit einem Handrakel ca. 10 µm dick auf ein Glassubstrat aufgetragen und anschließend UV-gehärtet (2 Minuten). Im Anschluss erfolgt eine thermische Nachhärtung bei der jeweiligen Temperatur für eine Dauer von 1 h (Aufheizrate: 5 K/min). Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur werden die Schichten mit einem Glaskeramikschaaber abgekratzt.

4.4 Strukturierung hybridpolymerer Sol-Gel-Schichten via UV-basierter Nanoimprintlithographie

Die Strukturierung von Sol-Gel-Schichten erfolgt über das UV-basierte Nanoimprintlithographie-Verfahren (UV-NIL, s. Kapitel 2.3.1) an einer von der Firma SCHOTT AG entwickelten und konstruierten Prägeanlage.

Zur Stempelherstellung wird ein Polysiloxan (Elastosil RT 601, Wacker) bestehend aus zwei Komponenten A und B im Verhältnis 9 : 1 verwendet, das nach dem Vermischen der beiden Komponenten im flüssigen Zustand über die in einem Nickel-Shim bzw. Glas befindliche Masterstruktur (sinusoidale Kreuzgitterstruktur: Strukturtiefe 2,8 μm , Periode 2,01 μm ; rechteckige Säulenstruktur: Strukturtiefe 7 μm , Periode 2,8 μm ; Hersteller: Fraunhofer Institut ISE, Freiburg) verteilt wird und bei Raumtemperatur 24 h aushärtet [Bes05, Die09, Xia98a]. Sobald das Stempelmaterial verfestigt ist, kann dieses durch mechanisches Abziehen von der Masterstruktur getrennt werden.

Um eine optimale Prägbarkeit zu gewährleisten, wird zunächst das Lösungsmittel mittels IR-Strahlung aus der Sol-Gel-Schicht entfernt (13 s, sIR-Strahler, 40 W/cm). Die anschließende UV-Härtung liegt bei 62 s (UV-Leistung: 1,5 – 2,0 W/cm² @ 395 nm Hg, elektrische Leitung: 11,8 W/mm).

4.5 Analytik und Charakterisierung

Atomkraftmikroskopie (AFM)

Die Oberflächenmorphologie wird mit einem Atomkraftmikroskop (AFM) der Firma Veeco Digital Instruments gemessen. Der Messbereich (5 x 5 μm) wird in einem Nicht-Kontaktmodus untersucht, indem ein Silikonträger mit einer Oszillationsfrequenz von 165,9 Hz verwendet wird. Das Aspektverhältnis des verwendeten Tips entspricht 5 : 1.

Ellipsometrische Porosimetrie bei Atmosphärendruck (EPA)

Die ellipsometrischen Porosimetriemessungen bei Atmosphärendruck (EPA) werden an einem GSE5E-Ellipsometer der Firma Sopra durchgeführt. Eine EP-Einheit mit einem in situ Spektral-Ellipsometer ermöglicht die Messung der Änderung von $\cos\Delta$ und $\tan\Psi$ der Probenoberfläche während kontinuierlicher Zu- bzw. Abnahme der relativen Luftfeuchtigkeit in der Probenkammer. Alle Messungen werden bei Raumtemperatur durchgeführt, als Sorptiv wird Wasser verwendet. Über die Änderung des Polarisationsgrades ρ des eingestrahnten linear polarisierten Lichtes nach der Reflexion an Schicht und Substratoberfläche werden der Brechungsindex (n) und die Dicke (d) der Schicht während der Adsorption bzw. Desorption von Wasser modellba-

siert errechnet. Die Ad- und Desorptionsisotherme berechnen sich über die Lorentz-Lorenz-Gleichung aus der Änderung des Brechungsindex während der Ad- und Desorption. Die Porengrößenverteilung ergibt sich aus der Desorptionsisotherme, indem das Modell von Kelvin angewendet wird [Boio5].

Zur Reinigung der Probe wird diese vor der Messung mit Wasser abgespült und mit Druckluft getrocknet. Anschließend wird die Probe 10 Minuten in ein Ethanolbad gestellt und danach 10 Minuten bei 180 °C getrocknet.

Heliumpyknometrie

Die Bestimmung der Skelettdichte von Pulvern erfolgt an einem Ultrapycnometer 1000 der Firma Quantachrome. Die jeweiligen Proben wurden zuvor bei 150 °C über einen Zeitraum von einer Stunde ausgeheizt. Die Abkühlung und Lagerung der Proben erfolgte 30 Minuten im Vakuum.

Infrarotspektroskopie

Die FT/IR-Untersuchungen zur Bestimmung der Zersetzung der organischen Bestandteile werden an einer FT/IR Nexus-Apparatur der Firma Thermo Scientific durchgeführt. Als Messaufbau wird eine Diamant-Einheit verwendet, die aufgrund ihrer hohen chemischen Resistenz und mechanischen Stabilität die Charakterisierung von flüssigen und festen Proben ermöglicht. Der Messbereich liegt in einem Wellenbereich von 4000 cm^{-1} - 700 cm^{-1} , die Auflösung beträgt 4 cm^{-1} . Die Proben werden über Tauchbeschichtung auf Borofloat (50 x 100 x 4 mm) hergestellt.

Karl-Fischer-Titration

Titrationen nach Karl-Fischer werden an einem Coulometer 831 der Firma Methrom durchgeführt.

Kernresonanzspektroskopie

Die ^{29}Si -Lösungs-NMR-Spektren werden an einem Spektrometer des Typs Avanche DRX 400 MHz der Firma Bruker mit einer Frequenz von 79,53 MHz aufgenommen (Probenröhrchen: DURAN, Duran Group, 178 x 4,95 mm, 300 MHz). Die Scananzahl beträgt 512 und die Repititionszeit pro Messung 30 Sekunden. Die Aufnahme der ^{29}Si -NMR-Spektren erfolgt ^1H -breitbandenentkoppelt. Als Lösungsmittel wird CDCl_3 , als externer Standard TMS ($\delta = 0$) verwendet. Chrom(III)-acetylacetonat dient als Relaxationsreagenz. Die Auswertung aller NMR-Spektren erfolgte mit der Software Mnova7NMR von Mestrelab Research.

Lichtmikroskop

Die lichtmikroskopischen Untersuchungen werden an einem Gerät der Firma Zeiss mit der Bezeichnung Axioplan durchgeführt. Als Objektive werden EC-Epiplan 10x/0,2HD und LD-Eiplan

50x/0,5HD DIC verwendet. Die Auswertung der entsprechenden Aufnahmen erfolgt mit der Software Axiovision Rel. 4.5.

Partikelgrößenbestimmung

Die Größenbestimmung der verwendeten Partikel erfolgt mit einem Delsa™ Nano HC Gerät der Firma Beckmann Coulter. Die Partikel werden in Isopropanol dispergiert, die Konzentration beträgt 0,1 %. Zur Bestimmung der Intensitätsverteilung der Partikelgrößen wird das mathematische Modell CONTIN angewendet.

Ramanspektroskopie

Zur Bestimmung des organischen Umsetzungsgrads U werden Ramanmessungen an einem Witec Raman Spektrometer durchgeführt. Die Messungen erfolgten mit einem NdYAG Laser (1064 nm) bei 500 mW und einer spektralen Auflösung von 4 cm⁻¹. Die Größe des Messflecks beträgt 1 µm² mit einer Energiedichte von 5 x 10⁸ W/cm². Während den Messungen wird keine Zersetzung der Schichten beobachtet. Die Herstellung der Proben erfolgt über Tauchbeschichtung auf Borofloat (50 x 100 x 4 mm). Nach UV-Härtung werden diese bei Temperaturen zwischen 100 °C – 500 °C thermisch nachgehärtet.

Die Auswertung des Umsetzungsgrads der Epoxygruppen erfolgt über die Bandenintensität der Ringatmungsschwingung bei 1259 cm⁻¹ bei Raumtemperatur bzw. nach thermischer Härtung. Die gemessenen Spektren werden hierzu in einem Bereich von 1220 – 1330 cm⁻¹ mit einer Lorenzfunktion mit zwei überlagerten Impulsen gefittet. Die Normierung der Spektren erfolgt über die Ramanbande bei 1299 cm⁻¹ (CH₂-Deformationsschwingung).

$$U(\%) = \left[1 - \frac{I(T)}{I(RT)} \right] \times 100$$

Rasterelektronenmikroskopie

Untersuchungen zur Oberflächentopographie werden an einem Rasterelektronenmikroskop der Firma Leo (Gemini 1550) bei 10 kV durchgeführt. Die zu untersuchenden Substanzen werden auf mit Kohlenstoffolie beschichteten Aluminiumsockeln aufgebracht und anschließend im Vakuum für 10 Sekunden bei 30 mA mit Gold besputtert.

Rheologische Untersuchungen

Die Viskositätsmessungen erfolgen über das Messprogramm Rheocalc V3.1 an einem Brookfield DV-III Ultra Rheometer. Als Messaufbau wird das Adapterset DIN 85-87 von Brookfield verwendet. Die Temperatur liegt während der Messung bei 20 °C. Durch Eingabe der Schubspannung ergibt sich ein Geschwindigkeitsgefälle, aus dem die Viskosität berechnet wird. Die Auswertung der erhaltenen Daten erfolgt mit der Software Brookfield Rheocalc (Version 2.1).

Schichtdickenbestimmung

Die Schichtdicken werden mit einem Dektak³-Profilometer der Firma Veeco durchgeführt. Zur Messung stehen drei Scangeschwindigkeiten zur Verfügung, mit denen die Anzahl der Messpunkte bei der Untersuchung festgelegt werden kann. Bei Strukturen im nm-Bereich wird eine langsame Scangeschwindigkeit (1500 Messpunkte), bei Strukturen im µm-Bereich eine schnelle Scangeschwindigkeit (500 Messpunkte) verwendet. Die Bestimmung der Schichtdicke erfolgt an einem mit einem Skalpell erzeugten Kratzer in der Mitte der Schicht. Insgesamt werden an jeder Probe zehn Messungen an unterschiedlichen Kratzern (= Messstelle) durchgeführt und aus den erhaltenen Daten das arithmetische Mittel über nachfolgende Formel berechnet.

$$\bar{x}_{arithmetisch} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n}$$

Spannungsmessung

Die Spannungen der anorganischen Sol-Gel-Systeme nach thermischer Härtung bei 500 °C/1 h werden über die Krümmung des Substrates via einer chromatisch codierten konfokalen Abstandsmessung bestimmt. Der Messaufbau zur Bestimmung der Krümmung eines beschichteten Substrats nach thermischer Härtung bei 500 °C/1 h ist in nachfolgender Abbildung 9 dargestellt.

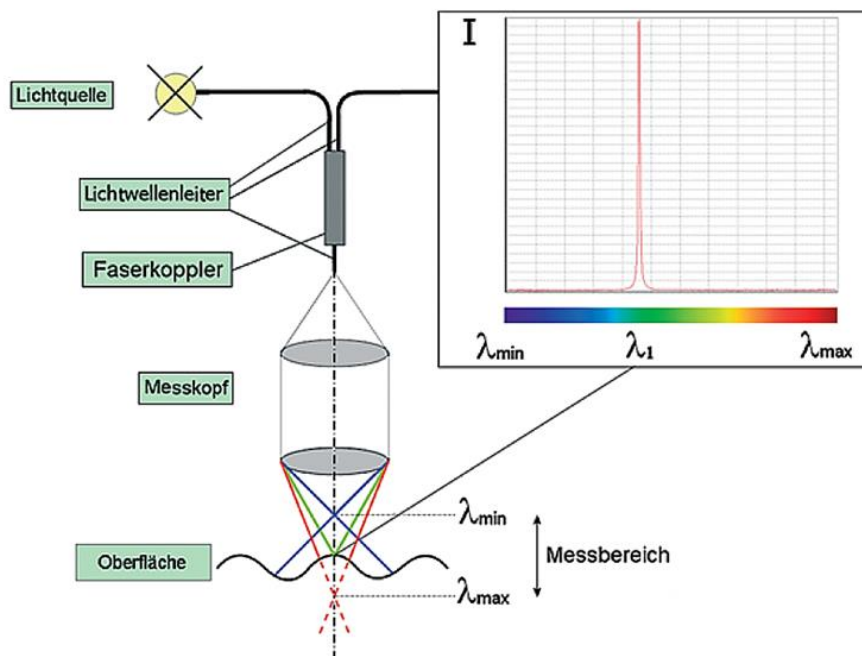


Abbildung 9: Messaufbau zur Bestimmung der Krümmung eines beschichteten Substrats nach thermischer Härtung bei 500 °C/1 h [Pre12]

Diese Methode beruht auf der chromatischen Aberration von Linsen. Dabei wird das Licht einer weißen LED durch eine Linse gebündelt. Die Brennpunkte der einzelnen Wellenlängen sind unterschiedlich weit von der Linse entfernt. Der Brennpunkt, der auf die Oberfläche fokussiert ist, besitzt die stärkste Rückstreuung. Das rückgestreute Licht wird im Messkopf empfangen. Ein angeschlossenes Spektrometer zeigt ein scharfes Maximum der Wellenlänge, die auf der Oberfläche der Probe fokussiert ist. Daraus wird die Distanz zwischen Messkopf und Probe berechnet.

Der Messbereich ist durch den Messkopf begrenzt und liegt je nach Messkopf zwischen 100 µm und 25 mm. Auch der maximal erlaubte Neigungswinkel der Probe hängt vom Messkopf ab. Allerdings beobachtet man eine abnehmende Genauigkeit zu den Grenzwinkeln [Pre12]. Aus diesem Grund ist die Messung stark gekrümmter Gläser nicht möglich. Der Fehler (= Standardabweichung σ_s) der Krümmungsmessung liegt bei etwa 5 µm und wird aus dem Mittelwert von insgesamt 10 Messungen über folgende Formeln ermittelt.

$$\bar{x}_{arithmetisch} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n} \quad \sigma_s = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - x_{Mittelwert})^2}$$

Die Eigenspannungen σ der Sol-Gel-Schichten wird über die Stoney-Gleichung berechnet [Bre99, Eico7, Fli87, Stoo9]:

$$\sigma = \frac{1}{3} \frac{E_s}{1 - \nu_s} \frac{t_s^2}{t_f} \frac{\delta}{r^2}$$

E_s , ν_s und t_s bezeichnen das Young-Modul (64 kN/mm²), Poisson's Verhältnis (0,2) und die Dicke des Substrats (0,17 mm). t_f beschreibt die Schichtdicke und δ die Krümmung des Substrats in µm. Als Substrate werden Dünnschichtgläser der Firma Micro Kern verwendet (Kalknatronglas, 0,17 x 50 x 50 mm, 2,5 g/cm³).

Stickstoffsorption

Zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche S_{BET} , des spezifischen Porenvolumens V_{BJH} und des Porendurchmessers d_{BJH} werden N₂-Adsorptions/Desorptions-Isothermen mit einem automatisierten, volumetrischen Analysator des Typs Autosorb 3B der Firma Quantachrome (Boyn-ton Beach, USA) bei -196 °C gemessen. Alle Proben wurden zuvor 18 h bei 110 °C ausgeheizt. Die Berechnung der spezifischen Oberfläche erfolgt mittels BET- [DIN 73], der Porendurchmesser mittels BJH-Methode [DIN 95].

Transmissionselektronenmikroskopie

Die Untersuchungen mittels Transmissionselektronenmikroskopie werden an einem Gerät der Firma JEOL mit der Bezeichnung JEM 2011 und einer Beschleunigungsspannung 200 kV durchgeführt. Zur Präparation der FIB-Lamelle wird ein Dualbeam-FIB der Firma FEI unter Anwendung des Modells „Quanta 200 3D“ benutzt.

Thermische Analyse(DSC/TG) und massenspektroskopische Untersuchung (MS)

Die DSC/TG-Messungen der Solpulver werden an einem STA 449 Steuergerät der Firma Netzsch mit einer Aufheizrate von 5 K/min in einem Temperaturbereich bis 800 °C in trockener Luft durchgeführt. Zur Detektion der Zersetzungsprodukte erfolgt parallel hierzu eine massenspektroskopische Untersuchung.

Weißlichtinterferometrie

Die Untersuchung des Strukturübertrags der Masterstruktur in den Silikonstempel wird mit einem Weißlichtinterferometer New View 200 CHR Image Zoom der Firma Zygo durchgeführt. Die Messfläche beträgt für das Objektiv mit einer 10-fachen Vergrößerung 1,28 x 0,96 mm, für das Objektiv mit einer 50-fachen Vergrößerung 0,255 x 1,92 mm, der Image Zoom jeweils 0,5.

4.6 Berechnung des anorganischen Hydrolyse- und Kondensationsgrades

Die Berechnung des anorganischen Hydrolyse- und Kondensationsgrades der flüssigen Vorstufe (Binder) erfolgt durch Integration der einzelnen Signale des entsprechenden ²⁹Si-Lösungs-NMR-Spektrums. Hierbei gibt der anorganische Hydrolysegrad den prozentualen Anteil an hydrolysierten, monomeren Struktureinheiten (T₀⁰⁻, T₀¹⁻, T₀²⁻, T₀³⁻-Gruppen aus GPTES bzw. MTEOS, Q₀¹⁻, Q₀²⁻, Q₀³⁻, Q₀⁴⁻-Gruppen aus TEOS) an. Der anorganische Kondensationsgrad entspricht dem prozentualen Anteil an kondensierten Struktureinheiten (T₁⁻, T₂⁻, T₃⁻-Gruppen aus GPTES bzw. MTEOS, Q₁⁻, Q₂⁻, Q₃⁻-Gruppen aus TEOS) und kann als Stufe der Vernetzung der GPTES-, MTEOS- bzw. TEOS-Moleküle definiert werden [Goe01].

Im Folgenden sind die zur Berechnung des Hydrolysegrades der T-Gruppen und des Kondensationsgrades benötigten Formeln aufgeführt. Die Berechnung wird exemplarisch für das Standardbindersystem GTM410_0,4 mit einem ROR-Wert von 0,4 nach einer Lagerungszeit von 2 d beschrieben.

Hydrolysegrad:1) Summe der Integrale der T₀-Gruppen

$$\begin{aligned} \int T_0^{ges} &= \int (T_0^0) + \int (T_0^1) + \int (T_0^2) + \int (T_0^3) = \\ &= 1 + 1,08 + 0,92 + 0,88 = 3,88 \end{aligned}$$

2) Prozentuale Anteile der T₀-Gruppenintegralwerte an $\int T_0^{ges}$

$$[T_0^x] = \left(\int (T_0^x) / \int T_0^{ges} \right) \times 100 \% \quad (x = 1, 2, 3)$$

Tabelle 4 enthält die Integralwerte und die daraus berechneten prozentualen Anteile an $\int T_0^{ges}$.**Tabelle 4:** Integralwerte der T₀-Gruppenresonanzlinien und prozentuale Anteile an $\int T_0^{ges}$ des Standardbinder-systems GTM410_0,4 zur Bestimmung des Hydrolysegrades nach einer Lagerungszeit von 2 d bei Raumtemperatur

	T ₀ ⁰	T ₀ ¹	T ₀ ²	T ₀ ³	T ₀ ^{ges}
Integralwert aus ²⁹ Si-NMR	1	1,08	0,92	0,88	3,88
prozentualer Anteil an $\int T_0^{ges}$ [%]	26	28	24	22	100

Die berechneten prozentualen Anteile der T₀-Gruppen können im Folgenden zur Berechnung des Hydrolysegrades HG herangezogen werden. Die prozentualen Anteile gehen hierbei entsprechend ihrer Anzahl an OH-Gruppen anteilig in den Hydrolysegrad ein.

$$\begin{aligned} HG(\%) &= \frac{1}{3}T_0^1 + \frac{2}{3}T_0^2 + T_0^3 = \\ &= \frac{0}{3}26 \% + \frac{1}{3}28 \% + \frac{2}{3}24 \% + \frac{3}{3}22 \% = 48 \% \end{aligned}$$

3) Fehlerbetrachtung zur Berechnung des Hydrolysegrades

Da die Integration der T₀-Gruppenresonanzlinien zur Berechnung des Hydrolysegrades manuell durchgeführt wird, entsteht ein gewisser relativer Fehler. Zur Quantifizierung dieses Fehlers

werden die ^{29}Si -Lösungs-NMR-Daten jeweils zehnmals ausgewertet und anschließend das arithmetische Mittel des Hydrolysegrades über folgende Formel berechnet.

$$\bar{x}_{\text{arithmetisch}} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n}$$

Tabelle 5 enthält die berechneten Werte des Hydrolysegrades HG der zehn Auswertungen sowie das arithmetische Mittel. Außerdem ist die Abweichung $A_x(\text{HG})$ der Hydrolysegrade vom arithmetischen Mittel aufgeführt, aus der die Standardabweichung σ_s über nachfolgende Formel berechnet wird.

$$\sigma_s = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - x_{\text{arithmetisch}})^2}$$

Tabelle 5: Hydrolysegrad HG der T_0 -Gruppen für zehn Auswertungen des entsprechenden ^{29}Si -Lösungs-NMR-Spektrums sowie deren arithmetisches Mittel $\bar{x}(\text{HG})$; Abweichung $A_x(\text{HG})$ vom arithmetischen Mittel; Standardabweichung $\sigma_s(\text{HG})$

	HG[%]	$\bar{x}(\text{HG})$ [%]	$A_x(\text{HG})$ [%]	$\sigma_s(\text{HG})$ [%]
1	48,3	47,78	0,52	0,54
2	47,8		0,02	
3	47,6		-0,18	
4	48,7		0,92	
5	47,8		0,02	
6	46,5		-1,28	
7	46,6		-1,18	
8	47,9		0,12	
9	47,7		-0,08	
10	48,9		1,12	

Es ergibt sich eine Standardabweichung σ_s von 0,54 % um das arithmetische Mittel der Hydrolysegrade.

Kondensationsgrad:

1) Summe der Integrale der T-/Q-Gruppen

$$\int(T + Q) = \int(T_0) + \int(T_1) + \int(T_2) + \int(Q_0) + \int(Q_1) + \int(Q_2)$$

$$= 1 + 1,5 + 0,39 + 0,5 + 0,07 + 0,07 = 3,53$$

2) Prozentuale Anteile der T-/Q-Gruppenintegralwerte an $\int(T + Q)$

$$[T_x] = \left(\int(T_x) / \int(T + Q) \right) \times 100 \% \quad (x = 0, 1, 2)$$

$$[Q_x] = \left(\int(Q_x) / \int(T + Q) \right) \times 100 \% \quad (x = 0, 1, 2)$$

Tabelle 6 enthält die Integralwerte und die daraus berechneten prozentualen Anteile an $\int(T + Q)$.

Tabelle 6: Integralwerte der T-/Q-Gruppenresonanzlinien und prozentuale Anteile an $\int(T + Q)$ des Standardbindersystems GTM410_0,4 zur Bestimmung des Kondensationsgrades nach einer Lagerungszeit von 2 d bei Raumtemperatur

	T ₀	T ₁	T ₂	Q ₀	Q ₁	Q ₂	T+Q
Integralwert aus ²⁹ Si-NMR	1	1,5	0,39	0,5	0,7	0,7	3,53
prozentualer Anteil an $\int(T + Q)$ [%]	28	43	11	14	2	2	100

Die berechneten prozentualen Anteile der T-/Q-Gruppen können im Folgenden zur Berechnung des Kondensationsgrades KG herangezogen werden. Die prozentualen Anteile gehen hierbei entsprechend ihrer Anzahl an Si-O-Si-Gruppen anteilig in den Kondensationsgrad ein.

$$KG(\%) = \frac{0}{3}T_1 + \frac{1}{3}T_1 + \frac{2}{3}T_2 + \frac{0}{4}Q_0 + \frac{1}{4}Q_1 + \frac{1}{2}Q_2$$

$$= \frac{0}{3}28 \% + \frac{1}{3}43 \% + \frac{2}{3}11 \% + \frac{0}{4}14 \% + \frac{1}{4}2 \% + \frac{1}{2}2 \% = 23 \%$$

3) Fehlerbetrachtung zur Berechnung des Kondensationsgrades

Da die Integration der T-/Q-Gruppenresonanzlinien zur Berechnung des Kondensationsgrades manuell durchgeführt wird, entsteht ein gewisser relativer Fehler, der zur Abweichung im T/Q-Gruppenverhältnis von 4 : 1 führen kann. Zur Quantifizierung dieses Fehlers werden die ^{29}Si -Lösungs-NMR-Daten jeweils zehnmal ausgewertet und anschließend das arithmetische Mittel des Kondensationsgrades über folgende Formel berechnet.

$$\bar{x}_{arithmetisch} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n}$$

Tabelle 7 enthält die berechneten Werte des Kondensationsgrades KG der zehn Auswertungen sowie das arithmetische Mittel. Außerdem ist die Abweichung $A_x(\text{KG})$ der Kondensationsgrade vom arithmetischen Mittel aufgeführt, aus der die Standardabweichung σ_s über nachfolgende Formel berechnet wird.

$$\sigma_s = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - x_{arithmetisch})^2}$$

Tabelle 7: Kondensationsgrad KG der T-/Q-Gruppen für zehn Auswertungen des entsprechenden ^{29}Si -Lösungs-NMR-Spektrums sowie deren arithmetisches Mittel $\bar{x}(\text{KG})$; Abweichung $A_x(\text{KG})$ vom arithmetisches Mittel; Standardabweichung $\sigma_s(\text{KG})$

	KG[%]	$\bar{x}(\text{KG})$ [%]	$A_x(\text{KG})$ [%]	$\sigma_s(\text{KG})$ [%]
1	23,2	22,52	0,68	0,46
2	21,8		-0,72	
3	22,6		0,08	
4	22,7		0,18	
5	23,8		1,28	
6	21,8		-0,72	
7	21,6		-0,92	
8	22,9		0,38	
9	22,7		0,18	
10	21,9		-0,62	

Es ergibt sich eine Standardabweichung σ_s von 0,46 % um das arithmetische Mittel der Kondensationsgrade.

5. Ergebnisse und Diskussion

Die Herstellung der mikro- und nanoskaligen Strukturen auf Basis eines hybridpolymeren Sol-Gel-Systems setzt zunächst Materialeigenschaften wie Langzeitstabilität der flüssigen, hybridpolymeren Vorstufe, eine thermische Beständigkeit $> 500\text{ °C}$ und einen hohen Strukturverlust $> 90\%$ nach thermischer Härtung voraus. Um diese Anforderungen erreichen zu können, ist sowohl die Kenntnis über das Vernetzungsverhalten der hybridpolymeren, flüssigen Vorstufe (Binder) als auch über das Verdichtungsverhalten des daraus hergestellten Schichtmaterials in Abhängigkeit der Syntheseparameter (Partikelmodifikation) erforderlich. Der Ergebnis- und Diskussteil gliedert sich daher in drei Teilbereiche:

- Synthese und anorganische Netzwerkbildung des hybridpolymeren Binders
- Polymerisation und Verdichtung des hybridpolymeren Binders in Abhängigkeit der Partikelmodifikation
- Strukturierung des hybridpolymeren Binders in Abhängigkeit der Partikelmodifikation

Im Detail werden in den jeweiligen Teilbereichen folgende Aspekte betrachtet: Zunächst wird im ersten Teilbereich die anorganische Netzwerkbildung des hybridpolymeren Binders sowie der Einfluss verschiedener chemischer Synthese- und verfahrenstechnischer Prozessparameter auf die anorganische Netzwerkbildung beschrieben. Anschließend stehen im zweiten Teilbereich die Polymerisation des hybridpolymeren Binders als Schicht zur Ausbildung eines organischen Netzwerkes und der Einfluss entsprechender Prozessparameter im Vordergrund. Das Verdichtungsverhalten des hybridpolymeren Binders als Schicht während der thermischen Härtung und die daraus resultierende Mikrostruktur werden in Abhängigkeit der Partikelmodifikation und Syntheseparameter aufgezeigt. Abschließend wird im dritten Teilbereich die Strukturierung der hybridpolymeren Schichten beschrieben und die Ergebnisse werden mit den Materialeigenschaften nach thermischer Härtung korreliert.

5.1 Synthese und Netzwerkbildung des hybridpolymeren Binders

5.1.1 Syntheschema

Die hybridpolymeren Sol-Gel-Binder dienen in der vorliegenden Arbeit als Gerüstmaterial und bilden aufgrund des anorganischen Netzwerkes die Basis für die daraus entwickelten Lacke. Durch Kombination eines anorganischen und eines organischen Netzwerkes können Eigenschaften wie mechanische Stabilität [Röß06, Sep01, Wri01] bei gleichzeitiger Flexibilität [Goe01, Wri01] eingestellt werden. Mechanische Stabilität resultiert aus einem hoch kondensierten, anorganischen Si-O-Si-Netzwerk, Flexibilität wird durch funktionelle, organische Molekülgruppen

erreicht. Die Herstellung des hybridpolymeren Binders erfolgte analog dem in Abbildung 10 exemplarisch dargestellten Synthesemas (analog für methylmodifizierten, hybridpolymeren Binder). Hierzu wurde ein Gemisch aus den Precursoren Glycidoxypropyltriethoxysilan (GPTES) und Tetraethoxysilan (TEOS) in einem konstanten Verhältnis vorgelegt und die Hydrolyse- und Kondensationsreaktion durch Zugabe von mit para-Toluolsulfonsäure (pTSH) angesäuertem Wasser (pH = 2) gestartet (1 h). Nach Entfernen des während der Reaktion entstandenen Ethanols wurde ein hybridpolymerer, langzeitstabiler (> 65 Tage) Sol-Gel-Binder erhalten.

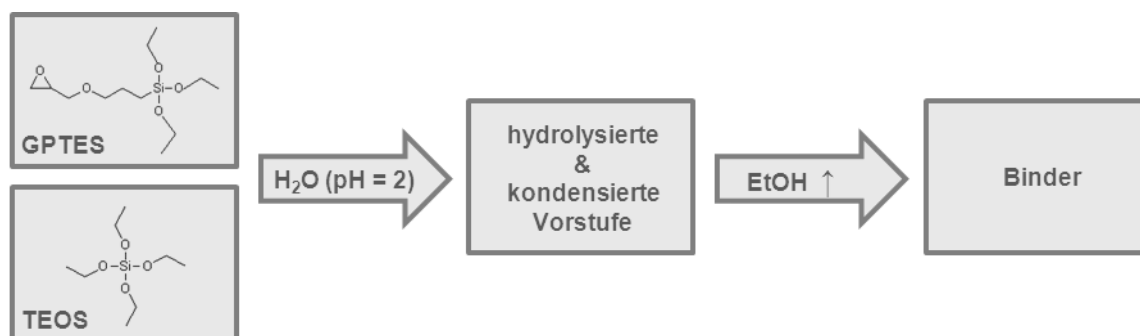


Abbildung 10: Synthesemas zur Herstellung des hybridpolymeren Sol-Gel-Binders

Das Verhältnis von GPTES zu TEOS lag standardgemäß bei 4 : 1, der Wassergehalt während der Hydrolyse- und Kondensationsreaktion (ROR-Wert) bei 0,4. Die Variation der Syntheseparameter und deren Einfluss auf die anorganische Netzwerkbildung sind in nachfolgenden Kapiteln dargestellt.

5.1.2 Anorganische Netzwerkbildung

Die Methode der NMR-Spektroskopie (Kernspinresonanzspektroskopie) ermöglicht die quantitative Bestimmung der anorganischen Molekülstruktur, des Reaktionsgrades und der Konzentration einzelner Struktureinheiten durch Ausnutzung der magnetischen Eigenschaften von Atomkernen mit ungerader Massen- bzw. Ordnungszahl [Eng94, Pee95]. Die Theorie der NMR-Spektroskopie wurde bereits ausführlich in der Literatur beschrieben und ist als Standarduntersuchungsmethode zur Strukturaufklärung von unmodifizierten bzw. organisch modifizierten Alkoxysilanen einer Sol-Gel-Reaktion bekannt [Ass88, Ass93, Fri99, Hes05, Pra96, Pra97, Sch11]. Zur Aufklärung des Hydrolyse- und Kondensationsverhaltens von Silizium und zur Bestimmung der anorganischen Netzwerkbildung diente in der vorliegenden Arbeit die Methode der ²⁹Si-Lösungs-NMR-Spektroskopie.

Die NMR-Spektren zeigen eine chemische Verschiebung der Resonanzsignale, die charakteristisch für die entsprechenden Struktureinheiten sind. Die chemische Verschiebung der unter-

schiedlichen Silizium-Struktureinheiten ist abhängig von der Anzahl der anorganisch vernetzbaren Gruppen (T- bzw. Q-Gruppen) und der Anzahl an Si-Atomen in der 2. Koordinationssphäre. Deren Hydrolyse- und Kondensationsgrad bestimmt folglich den Bindungszustand des Bindermaterials als flüssige Vorstufe. Abbildung 11 zeigt die in der vorliegenden Arbeit durch NMR-Spektroskopie auflösbaren Struktureinheiten der T- und Q-Gruppen resultierend aus den Monomeren GPTES und TEOS [Bla92, Pur97].

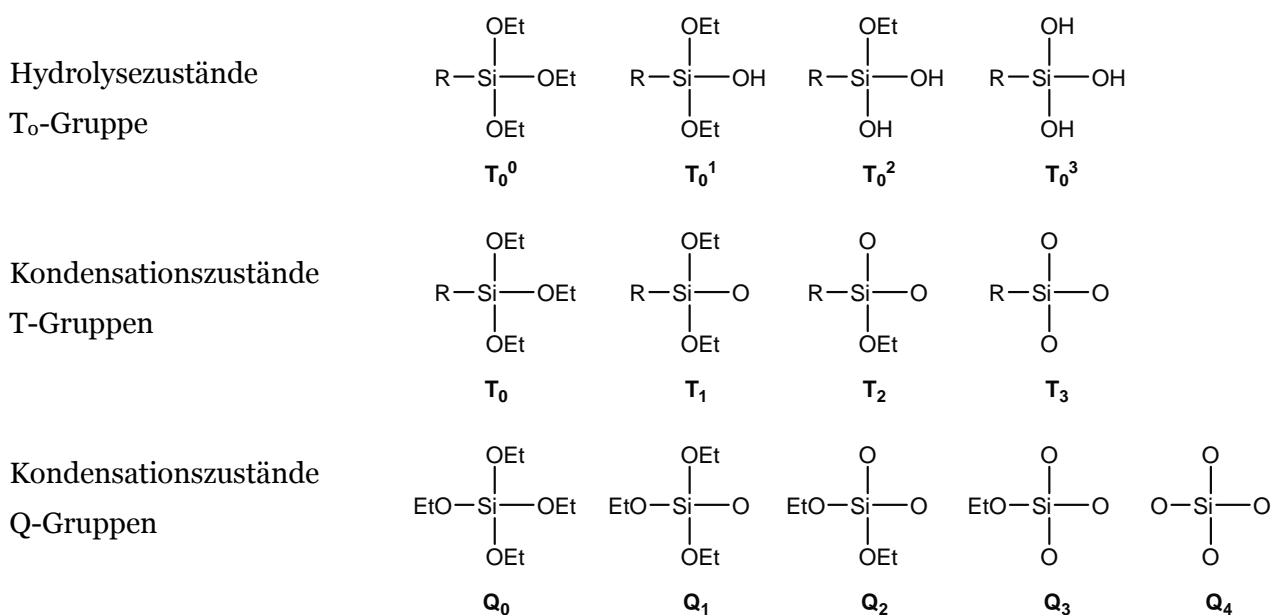


Abbildung 11: Struktureinheiten der Hydrolyse- und Kondensationszustände der T- bzw. Q-Gruppensignale aus ²⁹Si-NMR-spektroskopischen Untersuchungen [Mar83]

In der vorliegenden Arbeit wurden ausschließlich Monomere mit T- bzw. Q-Gruppensignalen verwendet. Dabei steht T für eine mögliche Vernetzung des GPTES in drei Raumrichtungen (tertiär), Q für eine mögliche Vernetzung des TEOS in vier Raumrichtungen (quartär). Hydrolysierte bzw. kondensierte Struktureinheiten werden allgemein mit T_y^x bzw. Q_y^x bezeichnet, wobei x die Anzahl der hydrolysierten bzw. nicht hydrolysierten Alkoxygruppen (= Anzahl OH-Gruppen) und y die Anzahl der kondensierten Struktureinheiten (O-Si-O) darstellt. Da die Gruppensignale der Q-Gruppen Überlagerungen aufweisen, ist eine detaillierte Zuordnung der Hydrolysezustände analog den T-Gruppensignalen nicht möglich.

Abbildung 12 zeigt die ²⁹Si-NMR-Spektren des Standardbindersystems GTM410_0,4_2d in seiner molekulardispersen Zusammensetzung vor der Hydrolyse- und Kondensationsreaktion (ROR = 0) bzw. als hydrolysierten und kondensierten Binder (ROR = 0,4) nach einer Lagerungszeit von 2 d bei Raumtemperatur. GTM410 bezeichnet das Verhältnis der eingesetzten Monomere GPTES : TEOS : MTEOS von 4 : 1 : 0. Die Spektren weisen Resonanzsignale im Bereich

zwischen -30 ppm und -120 ppm auf. Der Reflex bei -43 ppm steht für das Hybridpolymer GPTES [Gigo5], der Reflex bei -79 ppm für das Alkoxid TEOS [Bla92, Pur97, Sögo2] als Monomer. Im Vergleich hierzu sind im Spektrum des hydrolysierten und kondensierten Binders die Intensitäten des anorganischen Netzwerkes aufgezeigt.

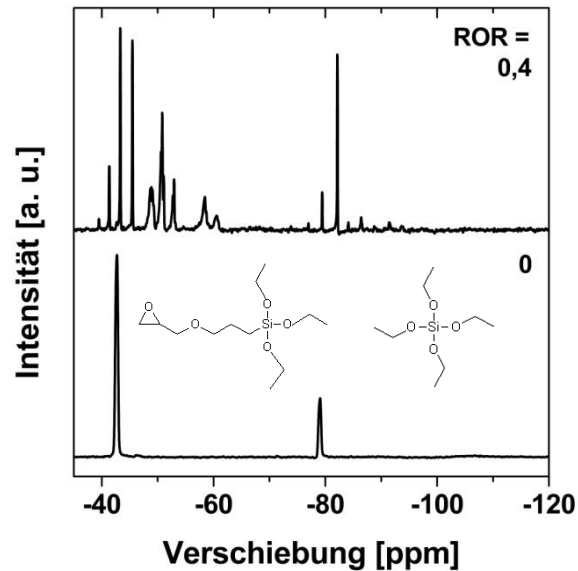


Abbildung 12: ^{29}Si -Lösungs-NMR-Spektren des hydrolysierten und kondensierten Standardsystems GTM410_0,4 mit einem ROR-Wert von 0,4 und der nicht hydrolysierten molekulardispersen Vorstufen GPTES : TEOS im Verhältnis 4 : 1 nach einer Lagerungszeit von 2 d bei Raumtemperatur

Die Aufnahme der Spektren bestätigt einen Aufbau des anorganischen Netzwerkes durch Hydrolyse- und Kondensationsreaktion. Nachfolgend ist die Gruppenverteilung der einzelnen Resonanzsignale des Standardbinders dargestellt (Abbildung 13).

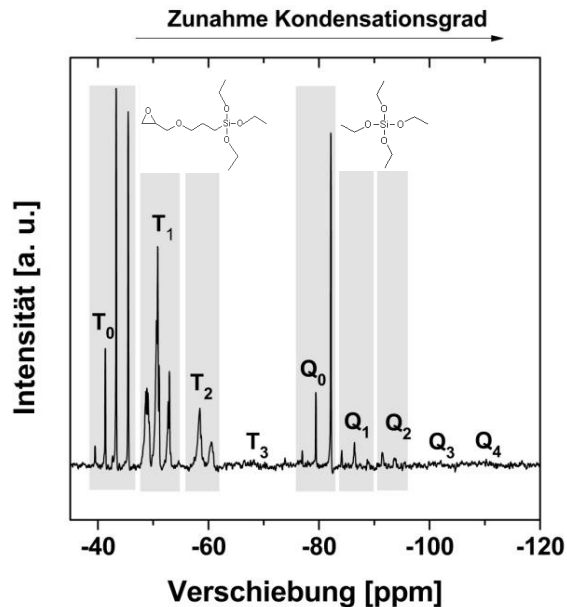


Abbildung 13: ^{29}Si -Lösungs-NMR-Spektrum des Standardsystems GTM410_0,4 nach einer Lagerungszeit von 2 d bei Raumtemperatur; chemische Verschiebung δ [ppm] der T- und Q-Gruppen

Die Signale im Bereich -30 ppm bis -65 ppm entsprechen den chemischen Verschiebungen der T-Gruppensignale (GPTES), im Bereich -75 ppm bis -120 ppm der Q-Gruppensignale (TEOS). Eine Hochfeldverschiebung (= niedrige Resonanzfrequenz) der Resonanzsignale entspricht einem hohen Kondensationsgrad.

In Tabelle 8 und Tabelle 9 sind die Lagen der T- und Q-Gruppensignale des Binders im Vergleich zu den Literaturwerten aufgeführt. Geringe Abweichungen der chemischen Verschiebungen lassen sich auf Nachbargruppeneffekte der einzelnen Struktureinheiten basierend auf einer Hydrolyse- bzw. Kondensationsreaktion am benachbarten Si-Atom zurückführen [Sögo2]. Es resultieren Hoch- bzw. Tieffeldverschiebungen in einem Bereich von $\pm 0,1$ ppm. Die Aufspaltung der Hauptgruppensignale entspricht dagegen den einzelnen Hydrolysezuständen der T_0 -, T_1 -, T_2 - und T_3 -Gruppen (vgl. Abbildung 13). Durch Hydrolyse eines Ethoxysilans kommt es zu einer Substitution einer Ethoxygruppe durch eine OH-Gruppe, das eine Tieffeldverschiebung des Siliziumzentralatoms um + 2,5 ppm pro Substitution bewirkt [Sögo2, Lin86]. Daraus ergeben sich die aufgeweiteten Bereiche der chemischen Verschiebung der einzelnen Gruppensignale.

Tabelle 8: Vergleich der chemischen Verschiebung δ [ppm] der T-Gruppenresonanzlinien des Standardsystems GTM410_0,4_2d mit Literaturwerten [*Sep01]

	T ₀	T ₁	T ₂	T ₃
δ_{Messung} [ppm]	-39,4 bis -45,4	-48,6 bis -52,9	-58,4 bis -60,5	-
$\delta_{\text{Literatur}}^*$ [ppm]	-39,5 bis -45	-48 bis -53	-56,5 bis -61	-67,9 bis -69,4

Das Standardbindersystem GTM410_0,4 zeigt nach einer Lagerungszeit von 2 d bei Raumtemperatur das Vorhandensein von folgenden Resonanzlinien: T₀ [-39,4 ppm bis -45,4 ppm], T₁ [-48,6 ppm bis -52,9 ppm], T₂ [-58,4 ppm bis -60,5 ppm]. T₃-Gruppen konnten nicht nachgewiesen werden, was auf eine kettenförmige, zweidimensionale Netzwerkstruktur hinweist. Die Resonanzsignale der Q-Gruppen treten als Q₀ [-76,9 ppm bis -82,1 ppm], Q₁ [-84,1 bis -88,9 ppm], Q₂ [-91,4 ppm bis -93,7 ppm] auf. Q₃- und Q₄-Gruppen konnten nicht nachgewiesen werden. Dies resultiert aus der unterstöchiometrisch eingesetzten Wassermenge (ROR = 0,4) und es kann folglich keine Netzwerkbildung in dreidimensionaler Richtung angenommen werden.

Tabelle 9: Vergleich der chemischen Verschiebung δ [ppm] der Q-Gruppenresonanzlinien des Standardsystems GTM410_0,4_2d mit Literaturwerten [*Sep01]

	Q ₀	Q ₁	Q ₂	Q ₃	Q ₄
δ_{Messung} [ppm]	-76,9 bis -82,1	-84,1 bis -88,9	-91,4 bis -93,7	-	-
$\delta_{\text{Literatur}}^*$ [ppm]	-77 bis -82	-84 bis -89,5	-91 bis -97	-101	-110

²⁹Si-NMR-Untersuchungen ermöglichen die quantitative Bestimmung des Hydrolyse- und Kondensationsgrades des anorganischen Netzwerkes. Durch Bestimmung der Flächen unter den Resonanzlinien mittels Integralbildung kann die prozentuale Verteilung der einzelnen Gruppen bestimmt und daraus der Hydrolyse- und Kondensationsgrad berechnet werden [Goe01, Sep01].

Die Berechnung des Hydrolysegrades setzt eine vollständige Umsetzung des zur Reaktion zur Verfügung stehenden Wassers voraus. Um eine vollständige Umsetzung des Reaktionswassers nach einer Reaktionszeit von 1 h zu bestätigen, wurde die Hydrolyse- und Kondensationsreaktion mittels Karl-Fischer-Titration verfolgt. Zu Beginn des Reaktionsverlaufs (t = 0 Min.) beträgt der Wasseranteil 7,9 mass% bezogen auf das Gesamtsystem. Bereits nach einer Reaktions-

zeit von $t = 3$ Min. ist dieser auf 0,38 % gesunken und liegt nach 30 Min. bei 0,35 mass%. Nach einer Reaktionszeit von 1 h wird der Wasseranteil zu 0,23 mass% bestimmt und nach einer Lagerungszeit von 24 h bzw. einer Woche jeweils bestätigt. Die Hydrolysereaktion erreicht somit bereits nach 3 Min. nahezu einen Gleichgewichtszustand, der nach 1 h vollständig erreicht ist. Folglich kann eine abgeschlossene Hydrolysereaktion angenommen werden. Der Hydrolyseverlauf von säurekatalysierten Sol-Gel-Reaktionen und die im Anschluss folgende Kondensationsreaktion bei konstantem Wasseranteil ist bereits in der Literatur beschrieben [Col88, Gab12].

Der Hydrolysegrad wird über die Aufspaltung des Hauptsignals der T_0 - bzw. Q_0 -Gruppen in die jeweiligen Hydrolysestufen (T_0^0 , T_0^1 , T_0^2 , T_0^3 , Q_0^0 , Q_0^1 , Q_0^2 , Q_0^3 , Q_0^4) berechnet [Sep01]. Dabei entspricht eine Substitution eines Ethoxyrestes durch eine OH-Gruppe einer Tieffeldverschiebung des Signals um + 2,5 ppm [Sög02, Lin86]. Aufgrund des stöchiometrischen Verhältnisses von GPTEs : TEOS von 4 : 1 weisen allerdings die Resonanzlinien von TEOS nur eine geringe Intensität auf, so dass der Fehler bei der Integralbildung sehr hoch ist. Folglich werden ausschließlich die T_0 -Gruppenresonanzlinien zur Bestimmung des Hydrolysegrades berücksichtigt.

GPTEs zeigt weiterhin aufgrund der organischen Funktionalität im Vergleich zu TEOS eine höhere Hydrolysegeschwindigkeit. Durch positive induktive Effekte erfolgt eine Stabilisierung des Übergangszustands des Siliziums und die Reaktion wird kinetisch kontrolliert. Der Hydrolysegrad der T-Gruppen ist im Folgenden höher als der Hydrolysegrad der Q-Gruppen [Bri90]. Nachfolgende Formel dient zur Berechnung des Hydrolysegrades der T-Gruppen:

$$HG(\%) = \frac{1}{3}T_0^1 + \frac{2}{3}T_0^2 + T_0^3$$

In Tabelle 10 sind die prozentualen Anteile der Hydrolysezustände der T_0 -Gruppe und der daraus berechnete Hydrolysegrad HG dargestellt. Weiterhin enthält die Tabelle die jeweiligen chemischen Verschiebungen der durch die Messung erhaltenen Resonanzsignale im Vergleich zu den Literaturwerten.

Tabelle 10: Bestimmung des Hydrolysegrades der T_0 -Gruppen des Standardbindersystems GTM410_0,4 und Vergleich der chemischen Verschiebung δ [ppm] mit Literaturwerten nach einer Lagerungszeit von 2 d bei Raumtemperatur [*Sep01]

Probe	T_0^0 [%]	T_0^1 [%]	T_0^2 [%]	T_0^3 [%]	HG [%]
GTM410_0,4	26	28	24	23	48
δ_{Messung} [ppm]	-45,4	-43,3	-41,3	-39,4	
$\delta_{\text{Literatur}}^*$ [ppm]	-45	-43,6	-41,9	-40,3	

Der prozentuale Anteil an nicht hydrolysiertem Monomer liegt bei 26 % und resultiert aus der T_0^0 - Gruppe. Der Anteil an partiell bzw. vollständig hydrolysierten T_0 -Gruppen setzt sich aus 28 % T_0^1 -, 24 % T_0^2 - und 23 % T_0^3 -Gruppe zusammen. Der Hydrolysegrad lässt sich rechnerisch auf 48 % bestimmen. Die Standardabweichung des Hydrolysegrades wurde aus insgesamt zehn Auswertungen über das arithmetische Mittel der entsprechenden Werte zu 0,54 % bestimmt (vgl. Kapitel 4.6).

Ein Hydrolysegrad der Monomere < 50 % ist aufgrund des geringen +I-Effekts (elektronenschiebend) der Hydroxygruppen im Vergleich zu einer Ethoxygruppe Voraussetzung für eine anschließende schnelle Kondensationsreaktion. Demnach resultiert eine kettenförmige Netzwerkstruktur mit geringer Verzweigung [Bri90, Wri01].

Die Bestimmung des Kondensationsgrades des Standardbindersystems erfolgte analog durch Bestimmung der Flächen unter den Resonanzlinien mittels Integralbildung und berechnet sich über folgende Formel [Goe01]:

$$KG(\%) = \frac{1}{3}T_1 + \frac{2}{3}T_2 + T_3 + \frac{1}{4}Q_1 + \frac{1}{2}Q_2 + \frac{3}{4}Q_3 + Q_4$$

Tabelle 11 zeigt die prozentuale Verteilung der T- und Q-Gruppenresonanzlinien des Standardbindersystems. Insgesamt liegt der T-Gruppenanteil bei 82 %, der Q-Gruppenanteil bei 18 %, was nahezu dem Stoffmengenverhältnis von GPTES zu TEOS von 4 : 1 entspricht. Die geringe Abweichung lässt sich auf die manuelle Integration der einzelnen Peaks zurückführen (vgl. Kapitel 4.6). Der Anteil an hydrolysierten, allerdings nicht kondensierten T_0 -Gruppen liegt bei 28 %. Die kondensierten T_1 - und T_2 -Gruppen werden zu einem prozentualen Anteil von 43 % bzw. 11 % bestimmt. T_3 -Gruppen konnten nicht nachgewiesen werden. Die Q-Gruppen liegen überwiegend in einem nicht kondensierten Zustand als Q_0 -Gruppen mit einem Anteil von 14 % vor. Der Anteil an Q_1 - und Q_2 -Gruppen beträgt jeweils 2 %. Die Ergebnisse verdeutlichen bereits den Einfluss des Stoffmengenverhältnisses der eingesetzten Monomere auf die im ^{29}Si -NMR-Spektrum auftretenden Intensitätsverteilungen. Aus der prozentualen Verteilung der Gruppen-

resonanzlinien lässt sich der anorganische Kondensationsgrad des reinen Bindersystems auf 23 % berechnen und stimmt mit der Literatur überein [Sep01]. Die Standardabweichung des anorganischen Kondensationsgrades wurde über das arithmetische Mittel aus zehn Auswertungen der ^{29}Si -Lösungs-NMR-Spektren auf 0,46 % bestimmt (vgl. Kapitel 4.6).

Tabelle 11: Prozentuale Verteilung der T- und Q-Gruppenresonanzlinien des Standardbindersystems GTM410_0,4 zur Bestimmung des anorganischen Kondensationsgrades nach einer Lagerungszeit von 2 d bei Raumtemperatur

Probe	T ₀ [%]	T ₁ [%]	T ₂ [%]	ΣT [%]	Q ₀ [%]	Q ₁ [%]	Q ₂ [%]	ΣQ [%]
GTM410_0,4	28	43	11	82	14	2	2	18

Aus der Bestimmung des Hydrolysegrades der T₀-Gruppen zu 48 % (Tabelle 10) und des Kondensationsgrades des gesamten anorganischen Netzwerkes zu 23 % kann ein Netzwerkmodell für das Standardbindersystem postuliert werden. Die Netzwerkstruktur ergibt sich aus folgenden Zusammenhängen: Säurekatalysierte Sol-Gel-Reaktionen laufen über einen positiv geladenen Übergangszustand nach einem S_N2-Mechanismus ab und werden durch elektronenreiche funktionelle Gruppen (Elektronendonatoren) stabilisiert [Löbo6b, Wrio1]. Dabei beeinflussen Ladungsverteilungen am Siliziumzentralatom die Hydrolyse- und Kondensationsreaktion. Aufgrund des höheren +I-Effekts einer Alkoxygruppe im Vergleich zu einer Hydroxygruppe lassen sich einfach hydrolysierte Siliziumalkoxide ((RO)₃-Si-OH) leichter als zweifach hydrolysierte Siliziumalkoxide (RO)₂-Si-(OH)₂ hydrolysieren. Je kleiner der Hydrolysegrad eines Siliziumalkoxids im sauren Milieu ist, desto schneller verläuft die anschließende Kondensationsreaktion. Demnach resultiert eine kettenförmige Netzwerkstruktur mit geringer Verzweigung (lineare Kondensation) [Bri90, Wrio1].

Bereits kondensierte Siliziumalkoxide zeigen ebenfalls eine Abhängigkeit der Hydrolysegeschwindigkeit. Diese nimmt in folgender Reihenfolge ab: (RO)₃Si(OSi) >> (RO)₂(OH)Si(OSi) > (RO)₂Si(OSi)₂ >> (RO)Si(OSi)₃ [Wrio1]. Je höher der Anteil an hydrolysierten (OH) bzw. nicht hydrolysierten Alkoxyresten (OR) im Vergleich zu kondensierten Oxogruppen (Si-O-Si) ist, desto geringer ist die Partialladung am Siliziumzentralatom aufgrund des +I-Effektes der OH- bzw. OR-Gruppen. Kondensierte Oxogruppen (Si-O-Si) erschweren dagegen aufgrund ihres geringen +I-Effektes die Hydrolysereaktion durch einen nucleophilen Angriff einer Hydroxygruppe. Die säurekatalysierte Kondensation findet folglich ebenfalls bevorzugt an den Kettenenden statt. Die Mechanismen der säurekatalysierten Hydrolyse- und Kondensationsreaktion führen zu einer kettenförmigen, gering verzweigten anorganischen Netzwerkbildung (vgl. Abbildung 14) [Bri90, Gla94, Sak92, Shioo, Wrio1].

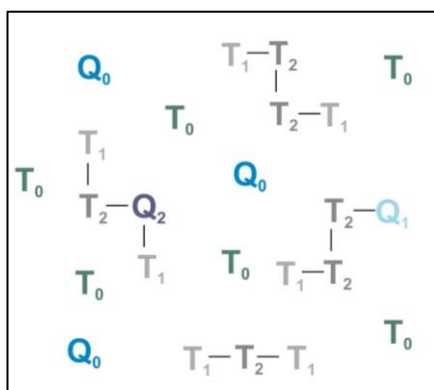


Abbildung 14: Netzwerkmodell für das Standardbindersystem GTM410 mit einem ROR-Wert von 0,4 nach einer Lagerungszeit von 2 d bei Raumtemperatur

Nach der exemplarischen Aufklärung der anorganischen Netzwerkbildung des hybridpolymeren Standardbindersystems GTM410 mit einem ROR-Wert von 0,4 soll im Folgenden der Einfluss verschiedener Synthese- und Prozessparameter auf die Netzwerkstruktur untersucht werden. Im Vordergrund stehen hierbei die gezielte Einstellung und Charakterisierung von Materialeigenschaften wie z.B. hoher Kondensationsgrad und Langzeitstabilität des Standardbindersystems. In der Literatur wurden im Allgemeinen die Einflussfaktoren auf die Hydrolyse- und Kondensationsreaktion von anorganischen Sol-Gel-Vorstufen [Bri90, Hen86, Hen90, Orc88, San88, Art86, Zer86] diskutiert. Demnach beeinflussen neben der Art und Konzentration der eingesetzten Sol-Gel-Vorstufen auch Wassergehalt (ROR-Wert), Lösungsmittelgehalt und Lagerungstemperatur die Eigenschaften von anorganischen Sol-Gel-Bindermaterialien. Um Unterschiede bzw. Gemeinsamkeiten von rein anorganischen und hybridpolymeren Bindersystemen aufzeigen zu können, wurden die genannten Einflussfaktoren auf Hydrolyse- und Kondensationsreaktion anhand der anorganischen Netzwerkbildung der hybridpolymeren Vorstufen untersucht. Die Ergebnisse werden in den folgenden Kapiteln aufgezeigt und diskutiert.

5.1.3 Einfluss chemischer und verfahrenstechnischer Syntheseparameter auf die anorganische Netzwerkbildung

5.1.3.1 ROR-Wert

Zunächst wurde der Einfluss des ROR-Wertes (= Stoffmengenverhältnis von eingesetztem Wasser zu Alkoholatgruppen aus Monomeren) auf die anorganische Netzwerkbildung des Standardbindersystems GTM410 untersucht. Hierzu wurde der ROR-Wert von 0,2 auf 0,3, 0,4, 0,5 bzw. 1,0 variiert.

Nach der Synthese der Bindersysteme konnte eine Zunahme der Viskosität mit steigendem Wassergehalt beobachtet werden. Rheologische Untersuchungen an einem Rotationsviskosimeter bestätigen unter konstanter Zu- bzw. Abnahme der Scherrate ($0 - 200 \text{ s}^{-1}$) den Anstieg der Viskosität mit steigendem Wassergehalt. Abbildung 15 zeigt den Viskositätsverlauf des Standardbindersystems GTM410 in Abhängigkeit des ROR-Werts nach einer Lagerungszeit von 2 d bei Raumtemperatur.

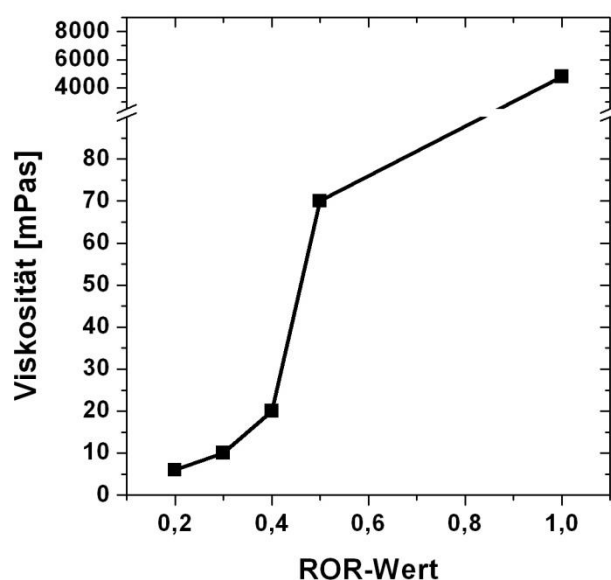


Abbildung 15: Viskositätsverlauf des Standardbindersystems GTM410 in Abhängigkeit des ROR-Werts nach einer Lagerungszeit von 2 d bei Raumtemperatur

Bei einem ROR = 0,2 beträgt die Viskosität des Bindersystems 6 mPas und steigt bei einem ROR = 0,3 auf 10 mPas bzw. bei einem ROR = 0,4 auf 20 mPas an. Eine weitere Erhöhung des Wassergehalts auf einen ROR-Wert = 0,5 lässt die Viskosität um einen Faktor > 3 auf 70 mPas steigen. Ein deutlicher Viskositätsanstieg zeigt sich bei einem ROR-Wert von 1,0 auf 4790 mPas.

Anhand des aus den rheologischen Untersuchungen erhaltenen Kurvenverlaufs der Schubspannung (in Pas) gegenüber der Scherrate (in s^{-1}) konnten weiterhin die jeweiligen Bindersysteme bei niedrigen ROR-Werten als Newton'sche Fluide [Böco4, Mülo9, Tru96] identifiziert werden. Steigt der ROR-Wert an, zeigen die Bindersysteme ein strukturviskoses Verhalten im Bereich der niedrigen Scherraten.

Die Ergebnisse bestätigen den Einfluss des ROR-Wertes auf den Reaktionsumsatz der Monomere. Die Erhöhung des ROR-Wertes geht mit der Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit der eingesetzten Monomere einher, die durch den Anstieg der Viskosität bestätigt wird [Ael50, Sögo2].

Um den Einfluss des ROR-Wertes auf die anorganische Netzwerkbildung im Detail aufklären zu können, wurden neben rheologischen Untersuchungen ^{29}Si -NMR-Messungen durchgeführt. Abbildung 16 zeigt einen Vergleich der NMR-Spektren der untersuchten Bindersysteme mit variiertem ROR-Wert von 0,2, 0,4, 0,5 und 1,0 nach einer Lagerungszeit von 2 d bei Raumtemperatur.

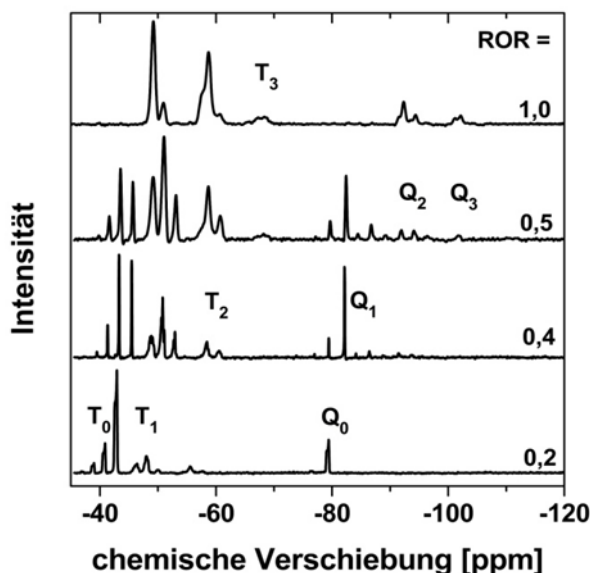


Abbildung 16: Vergleich ^{29}Si -Lösung-NMR-Spektren in Abhängigkeit des ROR-Werts 0,2, 0,4, 0,5, 1,0 nach einer Lagerungszeit von 2 d bei Raumtemperatur

Die NMR-Spektren zeigen sowohl T- als auch Q-Gruppen in unterschiedlicher Intensität. Während bei einem ROR-Wert von 0,2 ausschließlich Monomere in Form von T_0 - und Q_0 -Gruppen und eine einfach vernetzte Komponente T_1 vorliegen, verschieben sich die Resonanzsignale bei steigendem ROR-Wert hin zu höher kondensierten Bereichen. Ein ROR-Wert von 0,4 weist wie bereits im vorherigen Kapitel gezeigt T_0 -, T_1 -, T_2 - und Q_0 -, Q_1 -, Q_2 -Gruppen auf. Höher vernetzte Kondensationsprodukte entstehen ab einem ROR-Wert von 0,5 in Form von T_3 - und Q_3 -Gruppen, wobei diese bei einem ROR-Wert von 1,0 die höchste Intensität besitzen. Die Abnahme der nicht hydrolysierten bzw. einfach kondensierten Zustände (T_0 , T_1 , Q_0 , Q_1) erfolgt zugunsten der höher kondensierten Zustände (T_2 , T_3 , Q_2 , Q_3).

Aus der prozentualen Verteilung der T- und Q-Gruppenresonanzlinien des Standardbindersystems mit variiertem ROR-Wert lässt sich der Kondensationsgrad der einzelnen Systeme berechnen. Tabelle 12 zeigt die prozentuale Verteilung der T- und Q-Gruppenresonanzlinien des Standardbindersystems GTM410 mit variiertem ROR-Wert von 0,2, 0,4, 0,5 und 1,0 nach einer Lagerungszeit von 2 d bei Raumtemperatur.

Tabelle 12: Prozentuale Verteilung der T- und Q-Gruppenresonanzlinien des Standardsystems GTM410 mit variiertem ROR-Wert von 0,2, 0,4, 0,5, 1,0 nach einer Lagerungszeit von 2 d bei Raumtemperatur

ROR	T ₀ [%]	T ₁ [%]	T ₂ [%]	T ₃ [%]	Q ₀ [%]	Q ₁ [%]	Q ₂ [%]	Q ₃ [%]	KG [%]
0,2	61	21	5	0	13	0	0	0	10
0,4	28	43	11	0	14	2	2	0	23
0,5	16	45	22	3	8	3	2	1	35
1,0	0	23	55	5	0	0	10	4	58

Mit zunehmendem ROR-Wert lässt sich eine Zunahme der höher kondensierten T- bzw. Q-Gruppenanteile feststellen. Während bei einem ROR-Wert von 0,2 monomere Struktureinheiten von 61 % in Form von T₀-Gruppen bzw. 13 % in Form von Q₀-Gruppen vorliegen, können bei einem ROR-Wert von 1,0 keine monomeren Struktureinheiten festgestellt werden. Gleichzeitig steigt der T₃-Gruppenanteil von 0 % auf 5 % bzw. der Q₃-Gruppenanteil von 0 % auf 4 % an.

Tabelle 13 enthält die prozentuale Verteilung der Hydrolyse- und Kondensationszustände der T-Gruppenresonanzlinien des Standardbindersystems GTM410 mit variiertem ROR-Wert von 0,2, 0,3, 0,4, 0,5 und 1,0 nach einer Lagerungszeit von 2 d bei Raumtemperatur.

Tabelle 13: Prozentuale Verteilung der Hydrolyse- und Kondensationszustände der T-Gruppenresonanzlinien des Standardsystems GTM410 mit variiertem ROR-Wert von 0,2, 0,4, 0,5, 1,0 nach einer Lagerungszeit von 2 d bei Raumtemperatur

ROR	T ₀ ⁰ [%]	T ₀ ¹ [%]	T ₀ ² [%]	T ₀ ³ [%]	T ₀ ^{ges.} [%]	T ₁	T ₂	T ₃
0,2	51	14	5	0	70	24	6	0
0,4	13	15	5	1	34	50	16	0
0,5	6	9	3	1	19	52	26	3
1,0	0	0	0	0	0	45	48	7

Bei einem ROR-Wert von 0,2 liegen insgesamt 70 % des GPTES-Precursors nach abgeschlossener Reaktion in einem nicht kondensierten Zustand vor (T₀^{ges.}). 51 % entsprechen davon dem eingesetzten Monomer GPTES, 14 % bzw. 5 % einem einfach (T₀¹) bzw. zweifach (T₀²) hydrolysierten Zustand von GPTES. Der T₁-Gruppenanteil beträgt 24 %, der T₂-Gruppenanteil 6 %. Mit steigendem Wasseranteil nimmt die Menge der nicht kondensierten Gruppen T₀^{ges.} ab und es findet eine Verschiebung der Gruppenresonanzlinien hin zu höher kondensierten Zuständen statt. Bei einem ROR-Wert von 0,4 liegt der T₁-Gruppenanteil bei 50 % und steigt bei einem ROR-Wert von 0,5 auf 52 % an. Der T₂-Gruppenanteil wird zu 16 % und bei einem ROR-Wert

von 0,5 zu 26 % bestimmt. Mit einem ROR-Wert von 1,0 liegen keine unhydrolysierten Zustände vor. Die T_1 -Gruppen nehmen auf 45 % ab, wohingegen der T_2 - bzw. T_3 -Gruppenanteil mit 48 % und 7 % am größten ist.

Die Integration der Resonanzlinien der T-Gruppen bestätigt nochmals die Zunahme der Hydrolysegeschwindigkeit durch Erhöhung des Wassergehalts.

In Abbildung 17 ist nochmals der Einfluss des ROR-Wertes auf den Hydrolyse- (T_0 -Gruppen) und Kondensationsgrad (T_1 -, T_2 -, T_3 -Gruppen) zur anorganischen Netzwerkbildung der T-Gruppen des Standardbindersystems GTM410 grafisch dargestellt.

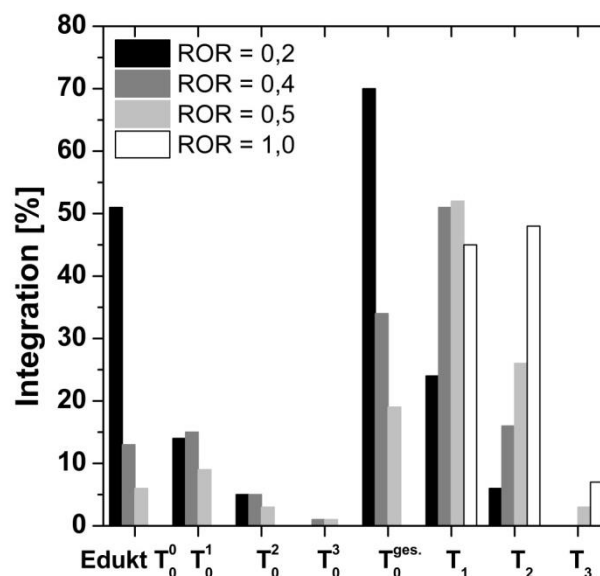


Abbildung 17: prozentuale Verteilung der Hydrolyse- und Kondensationszustände der T-Gruppenresonanzlinien untersuchter Bindersysteme GTM410 mit variiertem ROR-Gehalt von 0,2, 0,4, 0,5, 1,0 nach einer Lagerungszeit von 2 d bei Raumtemperatur

Während bei geringen ROR-Werten überwiegend partiell hydrolysierte und nicht kondensierte Zustände vorliegen, kann durch Wahl eines hohen ROR-Werts die Hydrolyse- und Kondensationsgeschwindigkeit erhöht und anorganische Netzwerkstrukturen in dreidimensionaler Richtung aufgebaut werden. Der Einfluss des Wassergehalts auf die Hydrolysegeschwindigkeit konnte somit anhand der bisherigen Ergebnisse bestätigt werden und steht im Einklang mit den in der Literatur beschriebenen Tendenzen für methacrylatfunktionalisierte bzw. rein anorganische Bindersysteme [Gab12, Pou87, Sep01]. Beispielsweise haben Untersuchungen des Temperaturverlaufs der exothermen Reaktion von hybridpolymeren Systemen auf Basis von methacrylatfunktionalisierten Vorstufen [Sep01] bzw. anorganisch-organisch modifizierten Systemen (MTEOS, TEOS) [Ael50, Pou87] einen Anstieg der Steigungsgeraden der Temperaturver-

laufskurve in Abhängigkeit des ROR-Wertes bestätigt. Der Anstieg der Steigungsgerade ist mit dem Anstieg der Hydrolysegeschwindigkeit gleichzusetzen. Aelion et al. [Ael50] stellten einen Anstieg der Hydrolysegeschwindigkeit von reinem TEOS von 0,042 auf 0,059 molL⁻¹s⁻¹[H⁺]⁻¹ bei Verdopplung des ROR-Wertes von 0,5 auf 1,0 fest.

Die Verschiebung der prozentualen Anteile hin zu höher kondensierten Struktureinheiten hat einen Anstieg des Kondensationsgrades zur Folge. Abbildung 18 zeigt den Verlauf des Kondensationsgrades in Abhängigkeit des Wassergehalts.

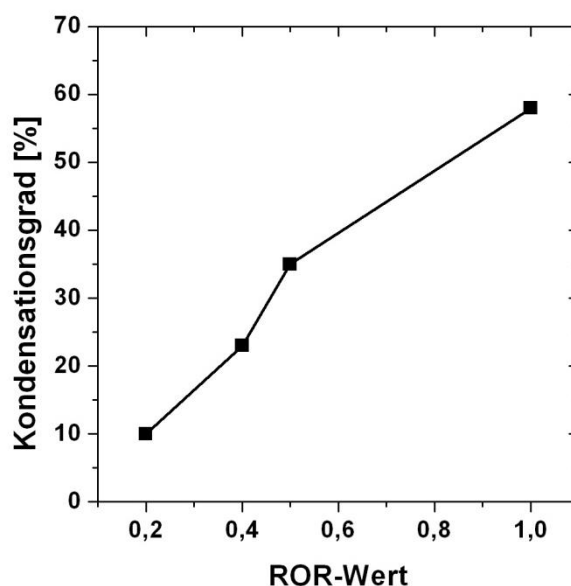


Abbildung 18: Kondensationsgrade untersuchter Bindersysteme GTM410 mit variiertem ROR-Gehalt von 0,2, 0,4, 0,5, 1,0 nach einer Lagerungszeit von 2 d bei Raumtemperatur

Der anorganische Kondensationsgrad des ROR-Wertes 0,2 liegt bei 10 % und steigt bei einem ROR-Wert von 0,4 auf 23 % an. Dieser erhöht sich mit einem ROR-Wert von 0,5 auf 35 % und erreicht bei einem ROR-Wert von 1,0 einen Wert von 58 %.

Der Kurvenverlauf verdeutlicht den Einfluss des Wassergehalts auf den Kondensationsgrad der hybridpolymeren Sol-Gel-Binder. Je höher die bei der Synthese zugeführte Wassermenge ist, desto stärker ist das anorganische Netzwerk vernetzt. Folglich kann die Hydrolyse- und Kondensationsreaktion über den Wassergehalt gezielt gesteuert werden, was mit den in der Literatur beschriebenen Erkenntnissen übereinstimmt [Bri90, Goe01, Hu93, Löbo6a]. Beispielsweise zeigen hybridpolymere, methacrylatbasierte Systeme einen Anstieg des Kondensationsgrades von 40 % auf 75 % durch Erhöhung des ROR-Wertes von 0,2 auf 1,0 [Chr12]. Anorganisch-organisch modifizierte Systeme auf Basis von MTEOS/TEOS zeigen ebenfalls eine Erhöhung des Kondensationsgrades in Abhängigkeit des ROR-Wertes. Der Kondensationsgrad wurde bei ei-

nem ROR-Wert von 0,2 zu 38 % und bei einem ROR-Wert von 0,45 zu 90 % bestimmt [Gab12]. Aufgrund des geringeren induktiven Effektes einer methylfunktionalisierten Vorstufe zeigt diese im Vergleich zu einer 3-Glycidoxypropyl-funktionalisierten Vorstufe eine höhere Hydrolysegeschwindigkeit, die in einem höheren Kondensationsgrad resultiert.

Aus den erhaltenen spektroskopischen Untersuchungsergebnissen kann ein Modell für die Beschaffenheit des anorganischen Netzwerkes nach abgeschlossener Synthese in Abhängigkeit des Wassergehalts aufgestellt werden. Mögliche Netzwerkmodelle der einzelnen Bindersysteme mit variiertem ROR-Wert von 0,2, 0,4, 0,5, 1,0 sind in Abbildung 19 schematisch dargestellt.

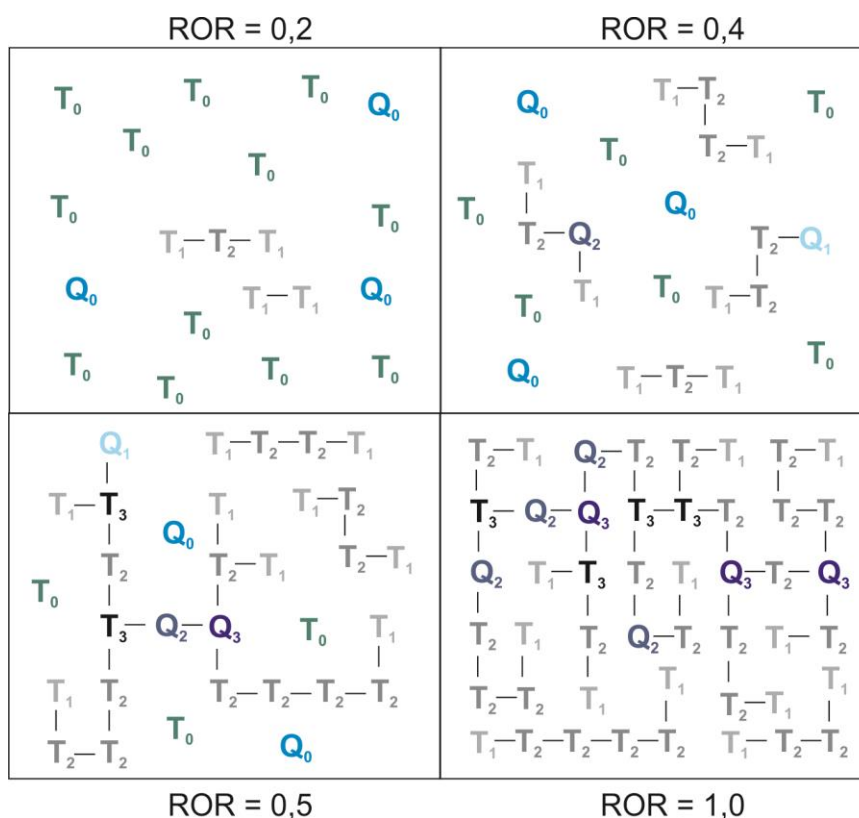


Abbildung 19: Netzwerkmodell untersuchter Bindersysteme GTM410 mit variiertem ROR-Gehalt von 0,2, 0,4, 0,5, 1,0 nach einer Lagerungszeit von 2 d bei Raumtemperatur

Die Anteile der einzelnen Struktureinheiten ergeben sich aus der prozentualen Verteilung der T- und Q-Gruppen der ^{29}Si -NMR-spektroskopischen Untersuchungen. Jede Struktureinheit weist eine Anzahl an Bindungen (schwarz) entsprechend den jeweiligen Kondensationszuständen (Si-O-Si) auf (T_1 = eine Bindung, T_2 = zwei Bindungen, T_3 = drei Bindungen etc.).

Bei einem ROR von 0,2 liegen überwiegend nicht kondensierte Spezies (T_0 , Q_0) in Form der Monomere GPTES und TEOS neben wenigen kurzkettigen Struktureinheiten vor.

Mit einem ROR-Wert von 0,4 erhöht sich der Anteil an kurzkettingen Struktureinheiten, die teilweise erste Verzweigungen aufweisen. Weiterhin ist das Netzwerk von monomeren Struktureinheiten geprägt.

Durch Erhöhung des Wassergehalts auf einen ROR-Wert von 0,5 werden erste dreidimensionale Struktureinheiten aufgebaut. Insgesamt ist das Netzwerk sehr weitmaschig und enthält nur noch eine geringe Anzahl an monomeren Strukturen.

Bei einem ROR-Wert von 1,0 besteht der Binder ausschließlich aus einem engmaschigen, dreidimensionalen Netzwerk, monomere Strukturen sind nicht mehr vorhanden.

Aus den bisherigen Ergebnissen ergeben sich ein linearer Anstieg des Kondensationsgrades und ein exponentieller Anstieg der Viskosität in Abhängigkeit des ROR-Wertes. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 20 dargestellt.

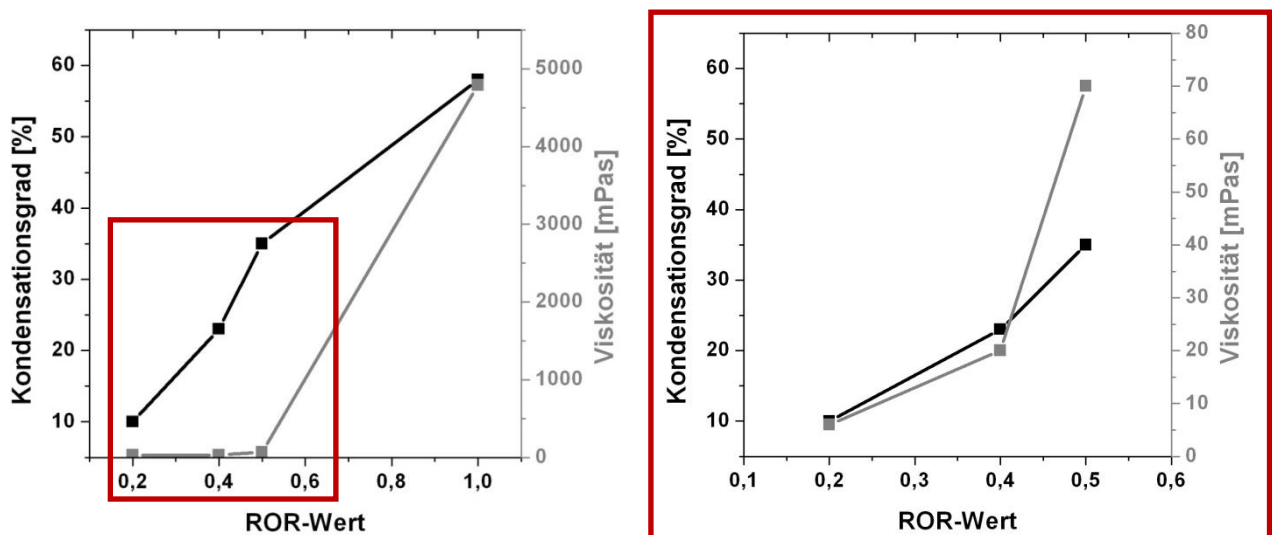


Abbildung 20: Vergleich des anorganischen Kondensationsgrades mit dem Viskositätsverlauf untersuchter Bindersysteme GTM410 mit variiertem ROR-Gehalt von 0,2, 0,4, 0,5, 1,0 nach einer Lagerungszeit von 2 d (links); Ausschnitt aus Vergleich anorganischer Kondensationsgrad und Viskositätsverlauf untersuchter Bindersysteme GTM410 mit einem ROR-Wert von 0,2, 0,4 und 0,5 (rechts)

Insgesamt zeigen beide Messgrößen einen steigenden Kurvenverlauf. Je höher der Wassergehalt ist, desto höher sind die Viskosität und der anorganische Vernetzungsgrad. Betrachtet man den Verlauf der beiden Messgrößen ausschließlich für ROR-Werte 0,2, 0,4 und 0,5, lässt sich nahezu ein gleicher Verlauf der Viskosität und des anorganischen Kondensationsgrades für die ROR-Werte 0,2 und 0,4 feststellen. Folglich können anhand der Viskosität Rückschlüsse auf den anorganischen Vernetzungsgrad gezogen werden. Bei einem ROR-Wert von 0,5 zeigt der Viskositätsverlauf dagegen bereits einen exponentiellen Anstieg, eine direkte Korrelation ist nicht mehr möglich.

Zusammenfassend kann folgendes festgehalten werden: Die für die Hydrolyse eingesetzte Wassermenge steuert gezielt die Hydrolyse- und Kondensationsreaktion des Bindersystems. Durch Wahl von niedrigen ROR-Werten können kettenförmige Netzwerkstrukturen aufgebaut werden. Hohe ROR-Werte führen zu einem dreidimensionalen Charakter des anorganischen Netzwerkes. Weiterhin ermöglicht eine direkte Korrelation des Kurvenverlaufs des Kondensationsgrades und der Viskosität bereits erste Aussagen über den Aufbau des anorganischen Netzwerkes der Bindersysteme anhand von rheologischen Untersuchungsergebnissen. Folglich stellt die Viskositätsmessung eine einfache, schnelle und kostengünstige Methode im Vergleich zur ^{29}Si -NMR-Spektroskopie dar, um erste Aussagen über die anorganische Netzwerkbeschaffenheit zu treffen.

5.1.3.2 Alterungszeit

Um eine spätere Weiterverarbeitung der hybridpolymeren Bindersysteme zu strukturierten Schichten zu gewährleisten, sind konstante Eigenschaften der hybridpolymeren Bindersysteme über einen Zeitraum von mehreren Wochen erforderlich. Daher sollte im Folgenden der Einfluss der Alterungszeit auf die Viskosität bzw. die anorganische Netzwerkbildung in Abhängigkeit des ROR-Wertes untersucht werden. Hierzu wurde zunächst die Viskosität der Bindersysteme über einen Zeitraum von 65 Tagen verfolgt, um Aussagen zur Stabilität der Binder treffen zu können. Eine Korrelation mit ^{29}Si -NMR-spektroskopischen Messungen soll Information über die anorganische Netzwerkbeschaffenheit in Abhängigkeit der Lagerungszeit liefern.

Abbildung 21 enthält die Ergebnisse der rheologischen Untersuchungen für verschiedene Bindersysteme mit variiertem ROR-Wert von 0,2, 0,4, 0,5 und 1,0 in Abhängigkeit der Lagerungszeit von 65 Tagen. Die Lagerung der Bindersysteme erfolgte bei Raumtemperatur.

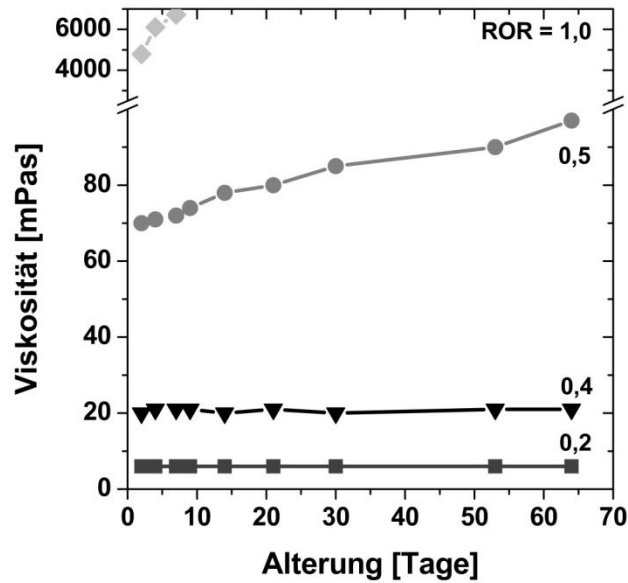


Abbildung 21: Viskositätsverlauf untersuchter Bindersysteme GTM410 mit variiertem ROR-Gehalt von 0,2, 0,4, 0,5, 1,0 in Abhängigkeit der Alterungszeit bei Raumtemperatur

Die Bindersysteme mit einem ROR-Wert von 0,2 bzw. 0,4 zeigen über den gesamten Untersuchungszeitraum einen konstanten Viskositätsverlauf. Bei einem ROR-Wert von 0,2 liegt die Viskosität bei 6 mPas, durch Erhöhung des ROR-Wertes auf 0,4 steigt die Viskosität auf 21 mPas. Ein Wassergehalt von 0,5 resultiert in einem über die Lagerungszeit ansteigenden Viskositätsverlauf. Am Tag der Synthese beträgt die Viskosität 70 mPas und nimmt nach 65 Tagen bis auf 100 mPas zu. Das Bindersystem mit einem ROR-Wert von 1,0 besitzt bereits am Herstellungstag eine Viskosität von 4890 mPas und ist nach einer Lagerungszeit von 10 Tagen vollständig vergelt.

Um den Einfluss der Alterungszeit auf die Netzwerkbildung zu untersuchen, wurden ^{29}Si -NMR-spektroskopische Untersuchungen an den Bindersystemen durchgeführt. In Tabelle 14 ist die prozentuale Verteilung der T- und Q-Gruppenresonanzlinien für das Standardbindersystem mit variierten ROR-Werten im Bereich 0,2, 0,4, 0,5 und 1,0 dargestellt. Die Lagerungszeit der jeweiligen Systeme betrug 2 d bzw. 9 d.

Tabelle 14: Vergleich der prozentualen Verteilung der T- bzw. Q-Gruppenresonanzlinien für das Standardbindersystem GTM410 mit einem ROR-Wert von 0,2, 0,4, 0,5, 1,0 nach einer Lagerungszeit von 2 d bzw. 9 d bei Raumtemperatur

ROR	T ₀ [%]	T ₁ [%]	T ₂ [%]	T ₃ [%]	Q ₀ [%]	Q ₁ [%]	Q ₂ [%]	Q ₃ [%]	KG [%]
0,2_2d	61	21	5	0	13	0	0	0	10
0,2_9d	61	20	6	0	13	0	0	0	10
0,4_2d	28	43	11	0	14	2	2	0	23
0,4_9d	29	36	15	0	17	2	1	0	23
0,5_2d	16	45	22	3	8	3	2	1	35
0,5_9d	15	44	28	3	4	2	3	1	39
1,0_2d	0	38	42	5	0	0	10	5	54
1,0_9d	0	23	55	6	0	0	11	5	59

Wie an der prozentualen Verteilung der T- und Q-Gruppen-Struktureinheiten zu erkennen ist, findet bei Bindersystemen mit geringen ROR-Werten von 0,2 bzw. 0,4 keine Umlagerung des anorganischen Netzwerkes statt. Sowohl nach einer Lagerungszeit von 2 d als auch nach 9 d werden unter Berücksichtigung des Fehlerbereichs von 0,5 % gleiche prozentuale Anteile der T- und Q-Gruppen erhalten und der berechnete Kondensationsgrad liegt bei 10 % (ROR = 0,2) bzw. 23 % (ROR = 0,4). Wassergehalte im Bereich 0,5 bzw. 1,0 führen dagegen während des Alterungsprozesses zu einer Umlagerung des anorganischen Netzwerkes hin zu höher kondensierten Struktureinheiten. Der Anteil an T₂-, T₃-, Q₂- und Q₃-Gruppen steigt an, wohingegen die T₀-, T₁-, Q₀- und Q₁-Gruppenanteile abnehmen. Mit einem ROR von 0,5 wird der Kondensationsgrad nach 2 d zu 35 %, nach 9 d zu 39 % berechnet, ein ROR-Wert von 1,0 ergibt nach 2 d Lagerungszeit einen Kondensationsgrad von 54 %, nach 9 d von 59 %. Bei einem ROR-Wert von 1,0 liegen ausschließlich kondensierte und somit keine monomeren Struktureinheiten (T₀- bzw. Q₀-Gruppen) vor.

Anhand der rheologischen und ²⁹Si-NMR-spektroskopischen Untersuchungen konnte die fortgesetzte Hydrolyse- und Kondensationsreaktion des anorganischen Netzwerkes über den gesamten Lagerungszeitraum in Abhängigkeit des Wassergehalts bestätigt werden, die gleichzeitig einen Anstieg der Viskosität zur Folge hat. Die Literatur bestätigt die Abhängigkeit der Viskosität und des anorganischen Kondensationsgrades eines anorganischen Sol-Gel-Binders von der Lagerungszeit bzw. den Lagerungsbedingungen (Umgebungstemperatur, Luftfeuchtigkeit). Dabei ermöglicht das durch Kondensationsreaktion entstandene Wasser eine erneute Hydrolyse-reaktion [Bri90, Sep01]. Daraus kann geschlossen werden, dass durch Anpassung des Wasserge-

haltes nicht nur die anorganische Netzbildung, sondern auch die Topfzeit (= Zeit bis zum Vergelen des Binders) der Bindersysteme bestimmt werden kann. Je höher der Wassergehalt gewählt wird, desto höher ist der anorganische Kondensationsgrad, desto höher ist die Viskosität und desto geringer ist die Topfzeit des Binders.

In Abbildung 22 ist die Korrelation der Topfzeit der untersuchten Bindersysteme mit dem anorganischen Kondensationsgrad in Abhängigkeit des ROR-Wertes dargestellt. Die Bestimmung der Topfzeit der hybridpolymeren Binder erfolgte über einen Zeitraum von 65 Tagen.

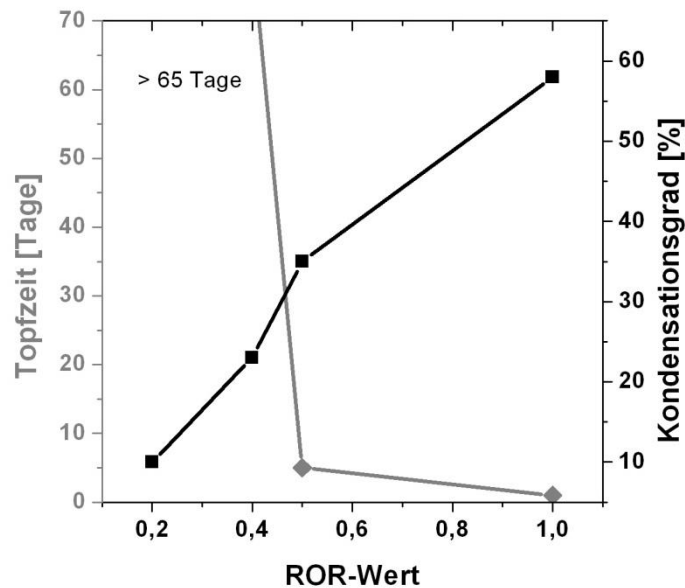


Abbildung 22: Korrelation der Topfzeit mit dem anorganischen Kondensationsgrad untersuchter Bindersysteme GTM410 mit variiertem ROR-Gehalt von 0,2, 0,4, 0,5, 1,0 nach Lagerung von 2 d bei Raumtemperatur

Da die Bindersysteme mit einem ROR-Wert von 0,2 bzw. 0,4 keinen Anstieg der Viskosität innerhalb dieses Untersuchungszeitraums zeigten (s. Abbildung 21, S. 56), kann bei diesen beiden Systemen nicht von einer maximalen Topfzeit gesprochen werden. Hybridpolymere Bindersysteme mit einem ROR-Wert von 0,5 bzw. 1,0 erreichten dagegen eine maximale Topfzeit innerhalb des Untersuchungszeitraums.

Die Korrelation der Topfzeit mit dem anorganischen Kondensationsgrad zeigt eine umgekehrt proportionale Abhängigkeit der beiden Kenngrößen zueinander. Mit Zunahme des Wassergehaltes nimmt die Topfzeit ab, gleichzeitig nimmt der anorganische Kondensationsgrad zu. Die größten Topfzeiten von > 65 Tagen weisen die Bindersysteme mit geringen ROR-Werten (0,2 bzw. 0,4) auf. Ab einem ROR-Wert von 0,5 steigt der anorganische Kondensationsgrad deutlich an, gleichzeitig sinkt die Topfzeit auf 5 Tage. Wird ein höherer Wassergehalt von 1,0 gewählt, liegt die Topfzeit bei 24 h, da die hohe Viskosität bereits nach Syntheseende nicht für eine wei-

tere prozesstechnische Umsetzung geeignet und der Vergelungspunkt nahezu erreicht ist. Während der Hydrolyse- und Kondensationsreaktion entstehen aufgrund des hohen Wassergehalts anorganische Si-O-Si-Cluster, die aufgrund der voranschreitenden Kondensationsreaktion zu einem raumerfüllenden Netzwerk anwachsen und in einer Vergelung des Binders resultieren [Scho5].

Die erhaltenen Ergebnisse aus maximaler Topfzeit und anorganischem Kondensationsgrad ermöglichen die Festlegung des Standardbindersystems auf einen ROR-Wert von 0,4. Unter den entsprechenden Synthesebedingungen erhält man ein anorganisch verknüpftes Netzwerk mit hoher Topfzeit und konstantem Viskositätsverlauf.

5.1.3.4 Methylmodifikation

Nach Festlegung des ROR-Wertes für das Standardbindersystem GTM410 auf $ROR = 0,4$ und einer Lagerung bei Raumtemperatur sollte im Folgenden der Einfluss der Vorstufenchemie untersucht werden. Durch den Einbau von Methyltriethoxysilan (MTEOS) in das hybridpolymere Sol-Gel-Netzwerk wird zum einen die Ausbildung des anorganischen Netzwerkes aufgrund der unterschiedlichen Reaktivität im Vergleich zu GPTES gesteuert, zum anderen kann die Ausbildung des organischen Netzwerkes beeinflusst werden, da die eingebrachte Methylgruppe keiner reaktiven Funktionalität entspricht, d.h. es werden Bindungsstellen „blockiert“ [Has90, Hoo96, Jito3, Méno0]. Hierzu wurde systematisch ein Mol-anteil bzw. zwei Molanteile GPTES gegen MTEOS ausgetauscht und die Systeme GTM311 (60 mol% GPTES, 20 mol% TEOS, 20 mol% MTEOS) bzw. GTM212 (40 mol% GPTES, 20 mol% TEOS, 40 mol% MTEOS) erhalten. Der Molanteil von TEOS lag bei den untersuchten Systemen konstant bei 20 mol%.

Zur Aufklärung des anorganischen Vernetzungsverhaltens dienten ^{29}Si -Lösungsmittel-NMR-Spektren. Ein Vergleich der NMR-Spektren zeigte zunächst rein visuell betrachtet keinen Einfluss auf die chemische Verschiebung der einzelnen Resonanzsignale und der daraus resultierenden anorganischen Netzwerkbildung (Daten nicht gezeigt). Dennoch kann aus einer Methylmodifikation eines hybridpolymeren Netzwerkes eine Änderung des relativen Verhältnisses zwischen T- und Q-Gruppen aufgrund der unterschiedlichen Reaktivität von MTEOS und GPTES resultieren [Goe01]. Diese Fragestellung sollte durch Integration der T-Gruppenresonanzlinien geklärt werden. Hierzu wurde die prozentuale Verteilung der Hydrolyse- und Kondensationszustände der T-Gruppenresonanzlinien der methylmodifizierten Bindersysteme mit konstantem Wassergehalt von $ROR = 0,4$ nach einer Lagerungszeit von 2 d bei Raumtemperatur bestimmt (s. Tabelle 15).

Tabelle 15: Prozentuale Verteilung der Hydrolyse- und Kondensationszustände der T-Gruppenresonanzlinien der methylmodifizierten Bindersysteme GTM410, GTM311, GTM212 mit konstantem ROR-Wert von 0,4 nach einer Lagerungszeit von 2 d bei Raumtemperatur

Bindersystem	T ₀ ⁰ [%]	T ₀ ¹ [%]	T ₀ ² [%]	T ₀ ³ [%]	T ₀ ^{ges.} [%]	T ₁	T ₂	T ₃
GTM410	13	15	5	1	34	50	16	-
GTM311	18	15	4	1	36	48	15	-
GTM212	19	12	2	1	34	42	24	-

Eine Methylmodifizierung mit 20 mol% MTEOS (GTM311) zeigt im Vergleich zum Standardbindersystem GTM410 ohne Methylgruppeneinbau hinsichtlich der T-Gruppenverteilung nur einen geringen Unterschied. Beide Systeme zeigen einen hydrolysierten Gruppenanteil von ca. 35 % und einen kondensierten Anteil von ca. 50 % bzw. 15 % für T₁- bzw. T₂-Gruppen. Werden dagegen zwei Anteile GPTES gegen zwei Anteile MTEOS (GTM212) ausgetauscht, bleibt der T₀-Gruppenanteil konstant, der Anteil an einfach kondensierten T₁-Gruppen reduziert sich und der Anteil an höher kondensierten T₂-Gruppen (24 %) erhöht sich. Abbildung 23 bestätigt nochmals grafisch den höheren Anteil kondensierter Strukturanteile bei höherem Methylgruppengehalt.

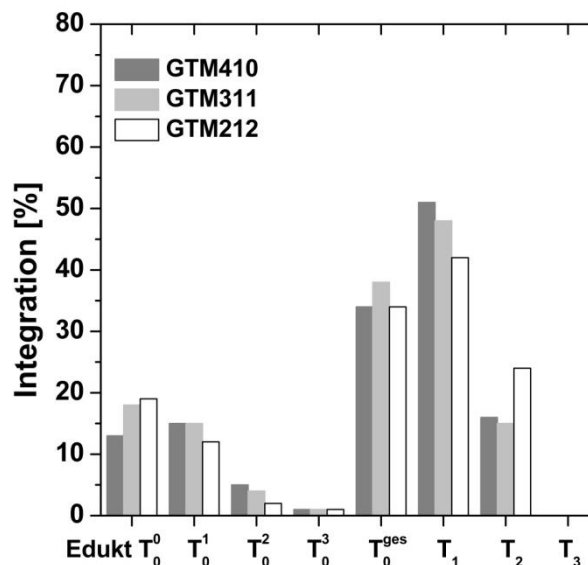


Abbildung 23: Prozentuale Verteilung der Hydrolyse- und Kondensationszustände der T-Gruppenresonanzlinien methylmodifizierter Bindersysteme GTM410, GTM311, GTM212 nach einer Lagerungszeit von 2 d bei Raumtemperatur

Die Berechnung des Kondensationsgrades des anorganischen Netzwerkes zeigt im Folgenden den Einfluss der Methylgruppenmodifizierung auf die anorganische Netzwerkbildung. Abbil-

Abbildung 24 zeigt den Verlauf des anorganischen Kondensationsgrades der methylmodifizierten Bindersysteme GTM410, GTM311, GTM212 mit einem konstanten ROR-Wert von 0,4.

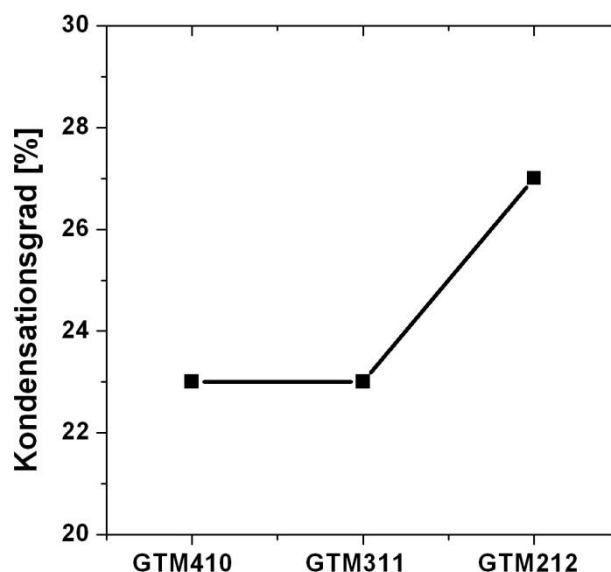


Abbildung 24: Verlauf des anorganischen Kondensationsgrades methylmodifizierter Bindersysteme GTM410, GTM311, GTM212 mit konstantem ROR-Wert von 0,4 nach einer Lagerungszeit von 2 d bei Raumtemperatur

Während der anorganische Vernetzungsgrad des Standardbindersystems und des methylmodifizierten Binders mit 20 mol% MTEOS (GTM311) bei 23 % liegt, steigt dieser für das Bindersystem mit 40 mol% MTEOS-Anteil (GTM212) auf 27 % an. Eine Abnahme der Topfzeit aufgrund des erhöhten Kondensationsgrades konnte nicht bestätigt werden. Dieser zunächst widersprüchliche Zusammenhang von anorganischem Kondensationsgrad und Topfzeit lässt sich durch die veränderte Netzwerkstruktur der methylsubstituierten Spezies erklären. Im Allgemeinen besitzen organofunktionalisierte Silane eine höhere Hydrolysegeschwindigkeit als Alkoxysilane, da durch den positiven induktiven Effekt der organischen Funktionalität der positive Übergangszustand des Siliziums während der Hydrolysereaktion stabilisiert wird [Scho5]. MTEOS besitzt wiederum im Vergleich zu GPTES eine höhere Hydrolysegeschwindigkeit, da der organische Rest in Form der Methylgruppe im Vergleich zur Glycidoxypropyl-Gruppe sterisch weniger anspruchsvoll ist [Scho5]. Aus der höheren Hydrolysegeschwindigkeit resultiert ein höherer Kondensationsgrad des anorganischen Netzwerkes [Güno8]. Die Methylmodifikation führt zur Bildung kleinerer Clustereinheiten, die den Vergelungsprozess verlangsamen [Scho5, Güno8], aber in der Summe einen höheren anorganischen Vernetzungsgrad aufweisen.

Insgesamt sind nur geringe Unterschiede zwischen den methylmodifizierten und den nicht modifizierten Bindersystemen festzustellen. Der Vorteil eines methylmodifizierten Bindersystems

liegt in einer langen Topfzeit trotz höherem anorganischen Kondensationsgrad. Eine Methylmodifikation stellt somit eine weitere Möglichkeit zur Synthese eines langzeitstabilen, hybridpolymeren Bindersystems dar.

5.1.3.5 Lösungsmittelkonzentration

Neben den bereits untersuchten Synthese- und Lagerbedingungen der Bindersysteme sollte als letzte Einflussgröße die Lösungsmittelkonzentration während der Synthese auf die anorganische Netzwerkbildung untersucht werden. Hierzu wurde vor Synthesebeginn des Standardbindersystems eine Verdünnung durch Zugabe von 50 mass% (Bezeichnung: 50 % verd.) bzw. 100 mass% (Bezeichnung: 100 % verd.) Ethanol bezogen auf die eingesetzte Monomermasse durchgeführt. Anschließend wurde die Reaktion säurekatalysiert gestartet. ^{29}Si -NMR-spektroskopische Untersuchungen dienten zur Aufklärung der Netzwerkstruktur nach einer Lagerungszeit von 2 d bzw. 9 d. Nachfolgende Tabelle 16 vergleicht die prozentuale Verteilung der T- und Q-Gruppenresonanzlinien und der anorganischen Kondensationsgrade des Standardbindersystems GTM410_0,4 nach verdünnter Syntheseführung in Abhängigkeit der Alterungszeit.

Tabelle 16: Vergleich der Verteilung der T-/Q-Gruppenresonanzlinien und der anorganischen Kondensationsgrade des Standardbindersystems GTM410_0,4 nach bzw. ohne Verdünnung mit Ethanol in Abhängigkeit der Alterungszeit

System	T ₀ [%]	T ₁ [%]	T ₂ [%]	T ₃ [%]	Q ₀ [%]	Q ₁ [%]	Q ₂ [%]	Q ₃ [%]	KG [%]
GTM410_0,4_2d	28	43	11	0	14	2	2	0	23
GTM410_0,4_9d	29	36	15	0	17	2	0,5	0	23
50% verd._2d	29	48	5	0	5	9	4	0	23
50% verd._9d	24	50	10	0	3	7	6	0	28
100% verd._2d	50	31	2	0	8	8	1	0	14
100% verd._9d	45	35	4	0	8	8	1	0	17

Insgesamt zeigen die untersuchten Bindersysteme ausschließlich monomere Struktureinheiten (T₀, Q₀) bzw. einfach (T₁, Q₁) und zweifach (T₂, Q₂) vernetzte Kondensationsprodukte. Das Standardbindersystem GTM410_0,4 besitzt, wie bereits in vorherigen Kapiteln beschrieben, sowohl nach einer Lagerungszeit von 2 d als auch nach 9 d einen anorganischen Kondensationsgrad von 23 %. Eine Verdünnung um 50 % mit Ethanol führt nach einer Alterungszeit von 2 d zu keiner

Veränderung des anorganischen Netzwerkes, nach 9 d erhöht sich allerdings der anorganische Kondensationsgrad auf 28 %. Die gleiche Tendenz kann bei einer 100 %-igen Verdünnung festgestellt werden, wobei der Kondensationsgrad insgesamt geringer als beim Standardsystem und der 50 %-igen Verdünnung ist (nach 2 d: 14 %, nach 9 d: 17 %). Der Vergleich der prozentualen Verteilung der T- und Q-Gruppen zeigt, dass durch eine verdünnte Syntheseführung tendenziell der Kondensationsgrad der T-Gruppen geringer ist und die T₀- und T₁-Gruppenanteile den T₂-Gruppenanteil überwiegen. Dagegen weisen die Q-Gruppen durch die verdünnte Synthese einen höheren Anteil an Q₁- und Q₂-Gruppen auf, was auf einen höheren Vernetzungsgrad hinweist. Dieser Zusammenhang ist nochmals in Abbildung 25 gezeigt und wird im Folgenden diskutiert.

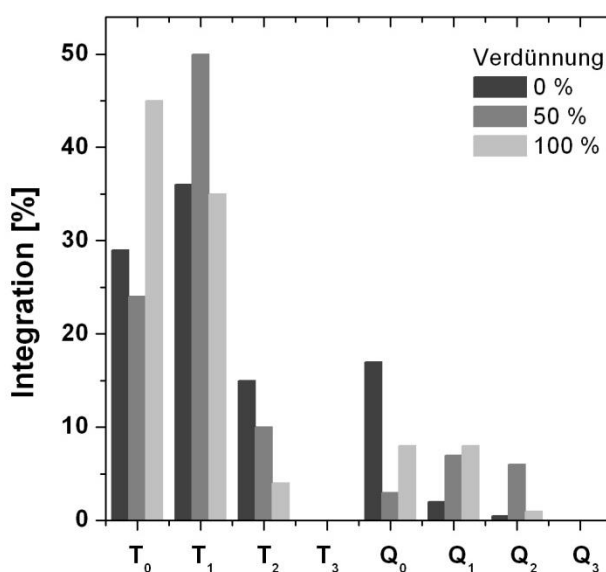


Abbildung 25: prozentuale Verteilung der Hydrolyse- und Kondensationszustände der T- und Q-Gruppenresonanzlinien des Standardbindersystems GTM410_0,4 und des verdünnten Standardbindersystems GTM410_0,4_50%verd. nach einer Lagerungszeit von 9 d bei Raumtemperatur

Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen, die unter verdünnten Bedingungen durchgeführt werden, resultieren generell in einer gering vernetzten, kurzkettigen Netzwerkstruktur [Bri90, Wri01]. Aufgrund der geringen Konzentration der Sol-Gel-Vorstufen im Gesamtsystem ist eine Kondensationsreaktion aufgrund der räumlichen Entfernung der hydrolysierten Spezies nur bedingt möglich, was durch einen hohen Anteil an monomeren bzw. einfach kondensierten Struktureinheiten (T₀-, T₁-, Q₀-, Q₁-Gruppen) bestätigt wird. Weiterhin stabilisieren die eingesetzten Lösungsmittel die Kondensationsreaktion unter sauren Bedingungen. Dabei werden polare Lösungsmittel wie Ethanol zur Stabilisierung von polaren, oftmals tetrafunktionalisierten Alkoxiden (TEOS) verwendet [Bri90]. Die Nachkondensation der Q-Gruppen lässt sich daher auf die Stabilisierung des Alkoxides durch das protische, polare Ethanol zurückführen und in einem Anstieg des anorganischen Kondensationsgrad nach 9 d erkennen. Bei den T-Gruppen

überwiegen dagegen die monomeren Struktureinheiten, da eine geringere Stabilisierung des organisch funktionalisierten GPTES durch das polare Ethanol erfolgt [Bri90, Liv86, Liv88, Mic88]. Eine Syntheseführung unter verdünnten Bedingungen ermöglicht somit eine gezielte Steuerung der anorganischen Netzwerkbildung.

Untersuchungen der maximalen Topfzeit von hybridpolymeren Bindersystemen mit einem ROR-Wert größer 0,4 bestätigen weiterhin den Einfluss der verdünnten Syntheseführung auf die anorganische Netzwerkbildung. Während die Synthese eines hybridpolymeren Binders mit einem ROR-Wert von 0,5 zu einer maximalen Topfzeit von 5 d führt, kann diese durch eine verdünnte Syntheseführung (100 %) auf 30 d erhöht werden. ^{29}Si -NMR-spektroskopische Untersuchungen bestätigen einen insgesamt geringeren anorganischen Kondensationsgrad nach 2 d, der auf die geringere Konzentration der Sol-Gel-Vorstufen im Gesamtsystem, sowie eine Umlagerung des anorganischen Netzwerkes aufgrund der Stabilisierung der Q-Gruppen durch das polare Lösungsmittel Ethanol zurückzuführen ist [Bri90, Liv86, Liv88, Mic88]. Nachfolgende Tabelle 17 zeigt die T- und Q-Gruppenverteilung eines hybridpolymeren Bindersystems mit einem ROR-Wert von 0,5 nach einer Lagerungszeit von 2 d bei Raumtemperatur im Vergleich zu einem unter verdünnten Synthesebedingungen hergestellten hybridpolymeren Binder.

Tabelle 17: Vergleich der Verteilung der T-/Q-Gruppenresonanzlinien und der anorganischen Kondensationsgrade eines hybridpolymeren Binders GTM410_0,5 nach bzw. ohne Verdünnung mit Ethanol nach einer Lagerungszeit von 2 d bei Raumtemperatur

System	T ₀ [%]	T ₁ [%]	T ₂ [%]	T ₃ [%]	Q ₀ [%]	Q ₁ [%]	Q ₂ [%]	Q ₃ [%]	KG [%]
GTM410_0,5_2d	16	45	22	3	8	3	2	1	36
100% verd._2d	21	52	10	0	2	9	8	0	30

Nach einer Lagerungszeit von 2 d liegt der anorganische Kondensationsgrad nach nicht verdünnter Synthese bei 36 %. Wird dagegen die Synthese unter verdünnten Bedingungen durchgeführt, sinkt der Kondensationsgrad auf 30 %. Die Verteilung der T- und Q-Gruppen bestätigt die bisher gewonnen Erkenntnisse: Durch die verdünnte Syntheseführung erhöht sich der Anteil an nicht bzw. nur einfach kondensierten T-Gruppen. Dagegen liegen die Q-Gruppen überwiegend als Q₁- und Q₂-Gruppen vor. Eine erhöhte Topfzeit eines hybridpolymeren Binders durch eine verdünnte Syntheseführung lässt sich somit auf eine veränderte anorganische Netzwerkbildung zurückführen.

5.1.4 Zusammenfassung

In den vorangegangenen Kapiteln wurden die hergestellten hybridpolymeren Sol-Gel-Binder hinsichtlich ihrer anorganischen Netzwerkbildung in Abhängigkeit variierender Syntheseparameter und Lagerbedingungen untersucht und systematische Zusammenhänge gezeigt. Zur Aufklärung der anorganischen Netzwerkbildung dienten neben rheologischen auch ^{29}Si -NMR-spektroskopische Untersuchungen mit folgenden Ergebnissen:

- Eine Erhöhung des ROR-Werts zur Synthese der Bindersysteme begünstigt die anorganische Netzwerkbildung. Dabei korreliert die anorganische Netzwerkstruktur mit der entsprechenden Viskosität und der Topfzeit des hybridpolymeren Bindersystems. Je stärker das anorganische Netzwerk verknüpft ist, desto höher ist die Viskosität des Binders und desto geringer ist die Topfzeit.
- Durch den anteiligen Austausch von GPTES gegen MTEOS steigt der anorganische Kondensationsgrad von 23 % auf 27 % an, was mit einer veränderten anorganischen Netzwerkstruktur aufgrund von sterischen und induktiven Effekten erklärt werden kann. Eine Abnahme der Topfzeit aufgrund des höheren anorganischen Kondensationsgrades wurde nicht festgestellt.
- Die Herstellung der hybridpolymeren Bindersysteme unter verdünnten Bedingungen führt zu einer veränderten anorganischen Netzwerkstruktur. Eine Verdünnung begünstigt die Kondensationsreaktion von TEOS aufgrund der Stabilisierung durch das verwendete Lösungsmittel Ethanol. Weiterhin erhöht eine verdünnte Syntheseführung die Topfzeit des hybridpolymeren Binders.

Somit konnte in diesem Kapitel anhand der Ergebnisse ein variables Baukastensystem entwickelt werden, mit dem Materialeigenschaften wie der anorganische Vernetzungsgrad, die Viskosität und die maximale Topfzeit je nach Anforderung gezielt eingestellt werden können. Aus den Ergebnissen kann hinsichtlich der Weiterverarbeitung und den Anforderungen an eine spätere hybridpolymere, strukturierte Schicht ein Standard der Bindersysteme festgelegt werden:
GTM410_0,4_RT

- Als hybridpolymeres Bindersystem wird das System ohne Zugabe von MTEOS gewählt, da ein Methylgruppeneinbau in das anorganische Netzwerk zunächst keine deutlichen Vorteile hinsichtlich Topfzeit bzw. anorganischem Kondensationsgrad gegenüber der nicht modifizierten Variante zeigt.
- Ein ROR-Wert von 0,4 ermöglicht eine anorganische Vernetzung von 23 %, die zu einer Topfzeit von > 65 Tagen führt.

-
- Eine verdünnte Synthese des hybridpolymeren Binders führt zu geringen Schichtdicken, was eine Texturierung mit μm -tiefen Strukturen ausschließt. Daher ist eine unverdünnte Syntheseführung der Bindersysteme in der vorliegenden Arbeit bevorzugt.

5.2 Verdichtung des hybridpolymeren Binders in Abhängigkeit der Partikelmodifikation

Im folgenden Kapitel werden die Polymerisation und die Verdichtung des hybridpolymeren Binders als Schicht betrachtet und anschließend die thermische Beständigkeit und Mikrostruktur des Materials diskutiert. Die Korrelation der Vorstufenchemie sowie der Syntheseparameter mit dem Verdichtungsverhalten der hybridpolymeren Systeme dient als Grundlage für die nachfolgende Strukturierung der Schichten und den daraus resultierenden Eigenschaften. Um Materialanforderungen wie ein geringes Schrumpfverhalten während der thermischen Härtung realisieren zu können, ist das Verständnis der Netzwerkbildung und der entstehenden Mikrostruktur notwendig. Zur Aufklärung der Netzwerkbildung dienen ^{29}Si - und ^{13}C -NMR-spektroskopische Untersuchungen sowie IR- bzw. Ramanmessungen. Die Verdichtung des Gefüges wurde mittels DSC/TG-Untersuchungen, ellipsometrischer Porosimetriemessungen, N_2 -Messungen und He-Pyknometrie erfasst.

Unter Verwendung des in Kapitel 5.1 diskutierten Standardbindersystems GTM410_0,4 als flüssige Vorstufe konnten über den Prozess der Tauchbeschichtung im Folgenden Schichten appliziert werden (vgl. Herstellung Tauchbeschichtungslack Kapitel 4.2.2). Nach Trocknung der Schicht bei Raumtemperatur wurden eine UV-induzierte kationische Polymerisation und anschließend eine thermische Härtung bei $500\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt.

5.2.2 UV-induzierte Polymerisation

5.2.2.1 Organische Netzwerkbildung

Zur Untersuchung der organischen Polymerisation des epoxyfunktionalisierten Standardbindersystems GTM410_0,4 wurden zunächst die flüssigen Vorstufen und später die entsprechenden über den Tauchbeschichtungsprozess hergestellten Schichten mittels Ramanspektroskopie untersucht. Abbildung 26 zeigt die Ramanspektren der einzelnen flüssigen Vorstufen TEOS, GPTES, Mischung aus GPTES + TEOS im Verhältnis 4 : 1 und ermöglicht eine Zuordnung der charakteristischen Ramanbanden im nicht hydrolysierten Zustand.

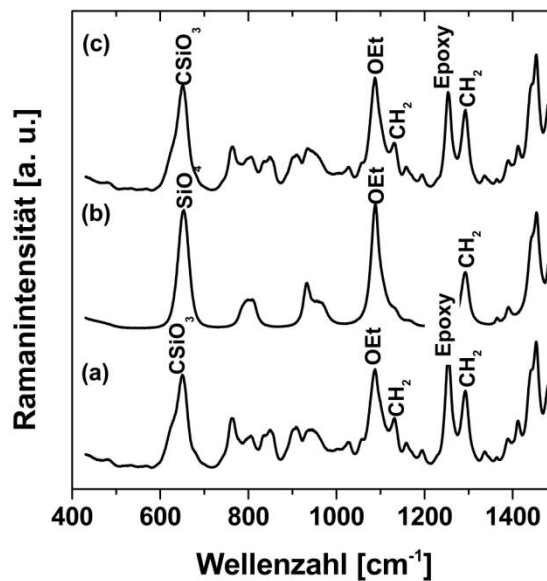


Abbildung 26: FT-Raman-Spektren der flüssigen, nicht hydrolysierten Vorstufen (a) GPTES, (b) TEOS und (c) Mischung aus GPTES und TEOS im Verhältnis 4 : 1

Die jeweiligen Schwingungsbanden können folgendermaßen zugeordnet werden:

(a) Die Bande bei 650 cm^{-1} entspricht einer Überlagerung von zwei Signalen bei 643 cm^{-1} und 612 cm^{-1} und resultiert aus dem Rotationsisomer von GPTES mit der Schwingung $\nu_{\text{sym/asym}}(\text{CSiO}_3)$. Die Ramanintensitäten bei 1086 cm^{-1} können der Schwingung der Ethoxygruppen $\nu_{\text{sym/asym}}(\text{C-C-O})$, bei 1256 cm^{-1} der Epoxyschwingung und bei 1294 cm^{-1} der CH_2 -Schwingung der Glycidoxygruppe zugeordnet werden.

(b) Das Signal bei 652 cm^{-1} entspricht der Schwingung $\nu_{\text{sym}}(\text{SiO}_4)$ von TEOS, bei 1086 cm^{-1} der Schwingung $\nu_{\text{sym/asym}}(\text{C-C-O})$ der Ethoxygruppe und bei 1291 cm^{-1} der Schwingung $\tau(\text{CH}_2)$ der Ethoxygruppe.

(c) Das Spektrum zeigt die Überlagerung der Spektren (a) und (b) [Gig05].

Um die kationische Polymerisation einer Schicht zu untersuchen, wurden Schichten mit dem Lack TBL410_0,4 (Herstellung s. Kapitel 4.3) über den Prozess der Tauchbeschichtung hergestellt. Nachfolgende Abbildung 27 zeigt einen Vergleich des nicht polymerisierten Tauchbeschichtungslacks TBL410_0,4 nach Trocknung bei Raumtemperatur (RT) mit der polymerisierten Schicht nach 60 s UV-Härtung (UV).

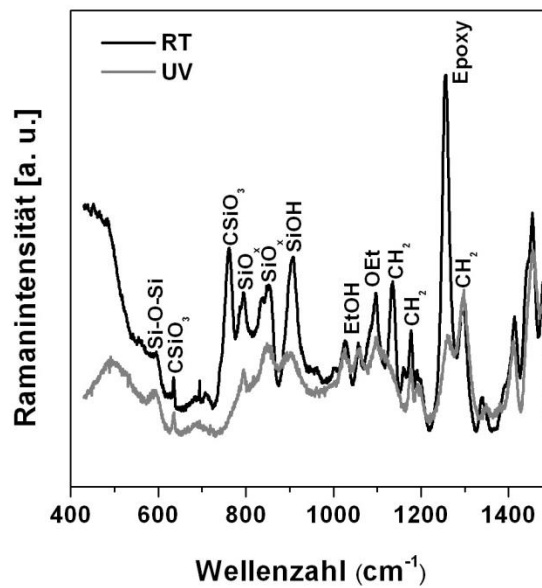


Abbildung 27: Vergleich der Ramanspektren des nicht polymerisierten Tauchbeschichtungslacks TBL410_0,4 nach Trocknung bei Raumtemperatur (RT) mit dem polymerisierten Tauchbeschichtungslack TBL410_0,4 nach 60 s UV-Härtung (UV)

Neben anorganischen Struktureinheiten wie den Si-O-Si-, Si-OH- und EtO-Schwingungsbanden können auch charakteristische Signale dem organischen Netzwerk (-CH₂, Epoxy) zugeordnet werden. Tabelle 18 zeigt eine genaue Zuordnung der Intensitätsbanden des hydrolysierten und kondensierten Tauchbeschichtungslacks TBL410_0,4 nach Trocknung bei RT bzw. anschließender UV-Härtung (60 s) aufgetragen als Schicht (δ = Deformationsschwingung, ν_{sym} = symmetrische Streckschwingung, τ = Torsionsschwingung) [Gig05].

Tabelle 18: Zuordnung der Ramanbanden des hydrolysierten und kondensierten Tauchbeschichtungslacks TBL410_0,4 nach Trocknung bei RT bzw. UV-Härtung (60 s), aufgetragen als Schicht (δ = Deformationsschwingung, ν_{sym} = symmetrische Streckschwingung, τ = Torsionsschwingung) [Gig05]

Wellenzahl [cm^{-1}]	Schwingung	Strukturelement
593	$\delta(\text{Si-O-Si})$	Kondensationsprodukte
635	$\nu_{\text{sym}}(\text{CSiO}_3)$	GPTES
761	$\nu_{\text{sym}}(\text{CSiO}_3)$	GPTES
795	$\nu_{\text{sym}}(\text{SiO}_x)$	Kondensationsprodukte
851	$\nu_{\text{sym}}(\text{SiO}_x)$	Kondensationsprodukte
907	$\nu_{\text{sym}}(\text{SiOH})$	GPTES, TEOS
1055	$\nu_{\text{sym}}(\text{C-C-O})$	Ethanol
1092	$\nu_{\text{sym}}(\text{OEt})$	GPTES, TEOS
1133 - 1177	$\tau(\text{CH}_2)$	GPTES
1256	$\nu_{\text{sym}}(\text{C-C-O})$	GPTES/Epoxy
1299	$\tau(\text{CH}_2)$	GPTES

Nach UV-Härtung lässt sich eine Umsetzung des Epoxidrings als funktionelle Gruppe von GPTES durch Abnahme der Schwingungsbande bei 1256 cm^{-1} feststellen (vgl. Abbildung 27, S. 68). Die Intensität der CH_2 -Schwingung bei 1299 cm^{-1} bleibt dagegen konstant. Weiterhin liefern die Spektren Hinweise auf eine Vernetzung bzw. die Bildung von Kondensationsprodukten, was aus der Nachvernetzung des anorganischen Netzwerkes durch die umgebende Luftfeuchtigkeit und die entstandene Wärme während der UV-Härtung resultiert.

Aus dem Intensitätsverhältnis der Schwingungsbande der Epoxyfunktionalität aus GPTES bei 1256 cm^{-1} und der CH_2 -Schwingung bei 1299 cm^{-1} vor ($I(\text{RT})$) und nach ($I(t)$) der UV-Polymerisation kann der Umsetzungsgrad des organischen Netzwerkes bestimmt werden [Gig05].

$$U(\%) = \left(1 - \frac{I(t)}{I(\text{RT})} \right) * 100$$

mit $I(t)$ =Intensitätsverhältnis nach Behandlungszeit t ; $I(\text{RT})$ =Intensitätsverhältnis nach dem Trocknen bei RT

Der Umsetzungsgrad für den Tauchbeschichtungslack TBL410_0,4 beträgt 75 % nach einer UV-Härtungszeit von 60 s und liegt somit im Bereich der Literaturwerte für UV-induzierte kationische Polymerisationen (60 – 85 %) [Gig05].

Aus den bisher gewonnenen Erkenntnissen hinsichtlich der anorganischen Netzwerkbildung der flüssigen Vorstufe und der organischen Vernetzung nach UV-Härtung kann folgendes Netzwerkmodell aufgestellt werden (vgl. Abbildung 28).

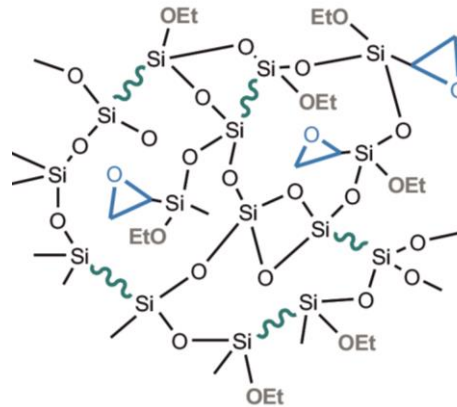


Abbildung 28: schematische Darstellung des anorganisch-organisch verknüpften Hybridpolymernetzwerkes des Tauchbeschichtungslacks TBL410_0,4 nach 60 s UV-Härtung

Das schematische Netzwerkmodell zeigt einen überwiegenden Teil an hydrolysierten und kondensierten Ethoxygruppen in Form von O-Si-O-Einheiten (schwarz). Vernetzte Epoxygruppen sind durch die schlangenförmigen grünen Bindungen dargestellt und nahezu vollständig vernetzt. Allerdings sind sowohl unvernetzte anorganische (grau) als auch unvernetzte organische (blau) Gruppen vorhanden, die den Ethoxy- bzw. Epoxygruppen entsprechen und durch thermische Härtung nachvernetzt werden können (s. nachfolgendes Kapitel). Eine nicht vollständige Umsetzung der organischen Funktionalitäten ist auf sterische Effekte innerhalb des hybridpolymeren Sol-Gel-Binders zurückzuführen. Nicht hydrolysierte und kondensierte Ethoxygruppen sind auf die eingesetzte unterstöchiometrische Wassermenge ($ROR = 0,4$) zurückzuführen.

5.2.2.2 Einfluss chemischer und verfahrenstechnischer Syntheseparameter auf die organische Netzwerkbildung

Durch Untersuchung des Vernetzungsverhaltens der organischen Struktureinheiten konnten erste Aussagen über den Aufbau des organischen Netzwerkes erhalten werden. Da keine vollständige Umsetzung der Epoxygruppen stattgefunden hat, wurde im Folgenden der Einfluss des UV-Startergehalts und der UV-Härtungszeit hierauf untersucht. Dabei lag der UV-Startergehalt

bezogen auf die Gesamtmasse des Tauchbeschichtungslackes bei 0,5 %, 1,0 % und 3,0 %, die UV-Härtungszeit betrug 10 s, 30 s und 60 s. Neben dem organischen Umsetzungsgrad wurde auch die Martenshärte der jeweiligen Schichten mittels Nanoindentermessung (vgl. Kapitel 4.5) bestimmt.

In Abbildung 29 ist die Korrelation der Martenshärte der hybridpolymeren Schichten mit variiertem UV-Startergehalt von 0,5 %, 1,0 % und 3,0 % mit dem organischen Umsetzungsgrad in Abhängigkeit der UV-Härtungszeit dargestellt.

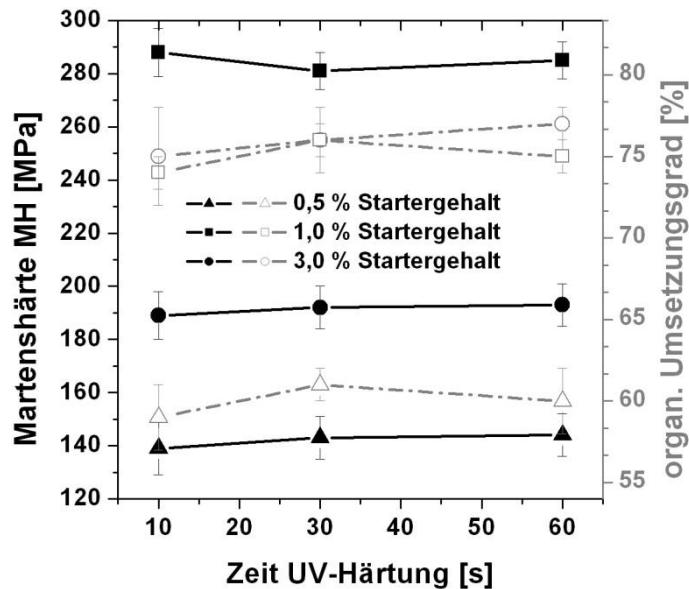


Abbildung 29: Korrelation des organischen Umsetzungsgrades des Tauchbeschichtungslacks TBL410_0,4 mit dessen Martenshärte als polymerisierte Schicht in Abhängigkeit der UV-Härtungszeit (10 s, 30 s, 60 s) und des Startergehalts (0,5 %, 1,0 %, 3,0 %)

Insgesamt zeigen die Kurven der untersuchten Systeme sowohl für die Martenshärte als auch für den organischen Umsetzungsgrad unter Berücksichtigung des Fehlerbereichs einen konstanten Verlauf mit Zunahme der UV-Härtungszeit. Aufgrund der Abnahme der Anzahl an Epoxyfunktionalitäten mit ablaufender Polymerisationsreaktion kann eine weitere Vernetzung nicht durch Steigerung der UV-Härtungszeit erreicht werden. Aufgrund der zunehmenden Steifigkeit der Beschichtung verringern sich weiterhin die Wahrscheinlichkeit benachbarter Epoxyfunktionalitäten und damit eine weitere Polymerisation. Mit Erhöhung des Startergehalts nimmt dagegen der Umsetzungsgrad des organischen Netzwerkes zu. Mit einem Startergehalt von 0,5 % wird ein organischer Umsetzungsgrad von 60 % erreicht, der bei einem Startergehalt von 1,0 % auf 75 % ansteigt. Eine weitere Erhöhung des Startergehalts auf 3,0 % führt zu keiner weiteren Umsetzung des organischen Netzwerkes, die maximale Umsetzung der Epoxyfunktionalitäten liegt bei 75 %, was in Korrelation mit der Literatur steht [Gig05, Glö08].

Die Messungen der Martenshärte liefern folgende Ergebnisse: Mit einem Startergehalt von 1,0 % wird die höchste Martenshärte von 299 MPa erreicht. Liegt der Startergehalt bei 0,5 %, beträgt die Martenshärte ca. 140 MPa, bei einem Startergehalt von 3,0 % ca. 190 MPa. Die Abnahme der Martenshärte bei einem Startergehalt > 1,0 % lässt sich auf die veränderte organische Netzwerkstruktur zurückführen.

Abbildung 30 zeigt eine Korrelation der Martenshärte MH und des organischen Umsetzungsgrades bei einem Startergehalt von 0,5 %, 1,0 % bzw. 3,0 % nach einer UV-Härtungszeit von 60 s.

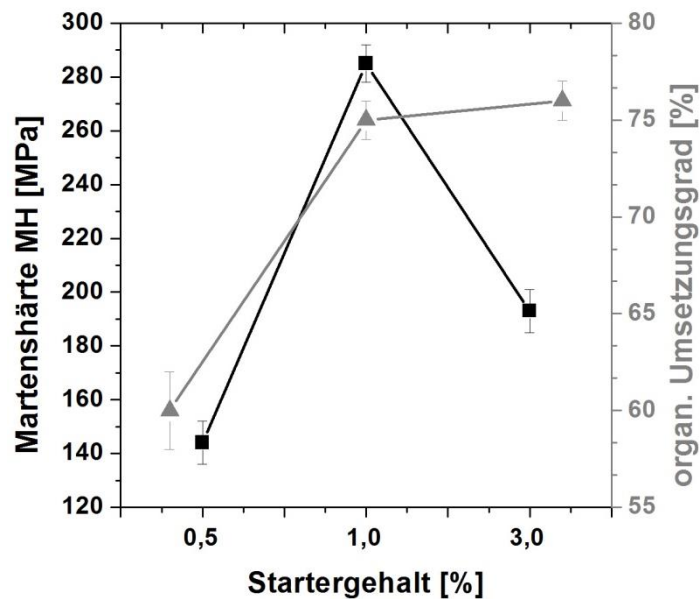


Abbildung 30: Korrelation der Martenshärte des Tauchbeschichtungslacks TBL410 mit dem organischen Umsetzungsgrades als polymerisierte Schicht in Abhängigkeit des Startergehalts (0,5 %, 1,0 %, 3,0 %) nach einer UV-Härtungszeit von 60 s

Die bisherigen Ergebnisse hinsichtlich der Martenshärte und den organischen Umsetzungsgrades werden bestätigt. Bei einem Startergehalt von 0,5 % werden die geringste Martenshärte und auch der geringste organische Umsetzungsgrad erreicht. Steigt der Startergehalt auf 1,0 % an, erreicht sowohl die Martenshärte - also auch der organische Umsetzungsgrad - ein Maximum. Liegt der Startergehalt bei 3,0 % verringert sich die Martenshärte, dagegen ist im Rahmen des Fehlerbereichs keine Änderung des organischen Umsetzungsgrads festzustellen. Die erhaltenen Ergebnisse lassen sich anhand eines schematischen Netzwerkmodells erklären.

In Abbildung 31 ist die organische Netzwerkbildung in Abhängigkeit des Startergehalts schematisch dargestellt.



Abbildung 31: schematische Darstellung der organischen Netzwerkbildung in Abhängigkeit des Startergehalts von 3 % (links), 1 % (Mitte) und 0,5 % (rechts) nach einer UV-Härtungszeit von 60 s

Insgesamt können drei Modelle der organischen Netzwerkbildung angenommen werden:

Bei einem Startergehalt von 3 % werden viele Startpunkte für die kationische Polymerisation innerhalb des hybridpolymeren Sol-Gel-Netzwerkes erzeugt. Diese führen zu einer schnellen Abreaktion der organischen Funktionalitäten. Aufgrund von auftretenden Terminierungsreaktionen findet eine lokale Polymerisation statt und das Kettenwachstum wird gestoppt bzw. verlangsamt [Ben03, Gig05, Glö08, Nat90]. Es resultiert eine weitmaschige Vernetzung der einzelnen lokalen Polymerisationspunkte, was zu einer geringen mechanischen Stabilität führt [Ben03, Nat90].

Liegt dagegen der Startergehalt bei 1 %, wird ein durchgehend polymerisiertes, organisches Netzwerk erhalten. Die geringere Konzentration an Startpunkten führt zu einem fortlaufenden Kettenwachstum des organischen Netzwerkes [Ben03]. Folglich ist die mechanische Stabilität der hybridpolymeren, UV-gehärteten Schicht mit einem Startergehalt von 1 % größer als bei höheren Startergehalten [Nat90].

Mit einem Startergehalt von 0,5 % werden zu wenige Starterpunkte zur Ausbildung eines homogenen organischen Netzwerkes erzeugt. Es bilden sich vereinzelt Polymerketten, die allerdings untereinander sehr weitmaschig verknüpft sind [Ben03]. Daher wird eine geringe mechanische Stabilität der hybridpolymeren, UV-gehärteten Schichten erreicht.

Die Ergebnisse korrelieren mit den Erkenntnissen der Ramanmessungen, die einen maximalen Umsetzungsgrad der organischen Funktionalitäten von 75 % nach einer UV-Härtungszeit von 60 s und einem Startergehalt von 1,0 % ergeben. Ein Startergehalt von 1,0 % kann somit als Standard festgelegt werden.

5.2.3 Thermisch induzierte Materialverdichtung

Im Kapitel der thermisch induzierten Materialverdichtung wird die thermische Nachvernetzung des organischen und des anorganischen Netzwerkes diskutiert. Anschließend wird die Verdichtung und die daraus resultierende Mikrostruktur des Tauchbeschichtungslacks TBL410_0,4 aufgezeigt. Im Hinblick auf eine Anwendung der späteren strukturierten Sol-Gel-Schichten im

Hochtemperaturbereich ist eine thermische Beständigkeit des Schichtmaterials von $> 500\text{ °C}$, d.h. rissfreie Schichten, bei gleichzeitig geringem Schrumpfverhalten, gefordert. Durch Kenntnis des Verdichtungsverhaltens des Materials können diese Anforderungen erreicht und gezielt angepasst werden.

5.2.3.1 Nachvernetzung des organischen und anorganischen Netzwerkes

Zur Untersuchung der Nachvernetzung des organischen Netzwerkes dienten Ramanmessungen an Schichten des Tauchbeschichtungslacks TBL410_0,4. Abbildung 32 zeigt die Ramanspektren des Systems TBL410_0,4 nach Trocknung bei Raumtemperatur, 60 s UV-Härtung bzw. thermischer Härtung bei $170\text{ °C}/1\text{ h}$ und $230\text{ °C}/1\text{ h}$.

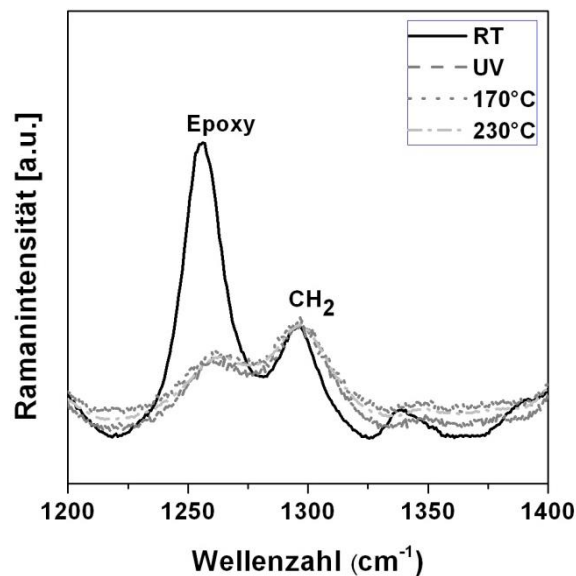


Abbildung 32: Vergleich der Ramanspektren des polymerisierten Tauchbeschichtungslacks TBL410_0,4 nach 60 s UV-Härtung mit thermisch nachgehärteten Systemen bei 170 °C und 230 °C für eine Dauer von 1 h

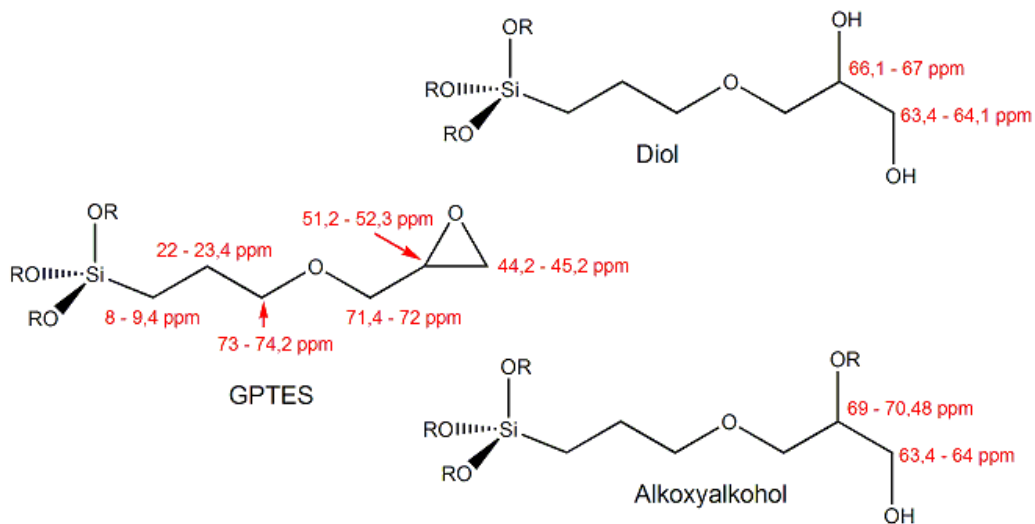
Es lässt sich deutlich eine Abnahme der Ramanbande des Epoxy signals bei einer Wellenzahl von 1256 cm^{-1} im Vergleich von RT-getrockneter zu UV-gehärteter Schicht erkennen. Allerdings zeigt sich anhand der Spektren rein visuell kein Unterschied zwischen den UV- und thermisch nachgehärteten Proben. Die Berechnung des organischen Umsetzungsgrades ergibt dagegen einen Anstieg des Umsetzungsgrades mit steigender Härtungstemperatur. In Tabelle 19 sind die organischen Umsetzungsgrade nach UV-Härtung bzw. thermischer Härtung bei 170 °C und 230 °C zusammengefasst.

Tabelle 19: Einfluss der thermischen Härtung auf die Vernetzung des organischen Netzwerkes des Tauchbeschichtungslacks TBL410_0,4

Härtung	U [%]
UV	75
170 °C	78
230 °C	81

Nach thermischer Härtung bei 170 °C liegt der Umsetzungsgrad bei 78 % und steigt bei 230 °C auf 81 % an.

Die thermisch induzierte Nachvernetzung des organischen Netzwerkes wurde weiterhin durch ^{13}C -Festkörper-NMR-Messungen an Pulvern des Probenmaterials untersucht. Um den Effekt der großen Oberfläche einer planaren Schicht im Vergleich zu einem Bulkmaterial während des Verdichtungsprozesses zu berücksichtigen, erfolgte die Probenpräparation durch über Tauchbeschichtung hergestellte Schichten [Boco7]. Nach UV- und anschließender thermischer Härtung wurden die Schichten mechanisch vom Glassubstrat entfernt und die jeweiligen Pulver vermessen. Zum besseren Verständnis der aufgenommenen ^{13}C -Festkörper-NMR-Spektren zeigt Abbildung 33 die Produkte der Ringöffnungsreaktion der Epoxyfunktionalität des GPTES mit entsprechender chemischer Verschiebung der jeweiligen ^{13}C -Kerne [Kas94, Met99, Tam02].

**Abbildung 33:** Zuordnung der ^{13}C -Festkörper-NMR-Resonanzsignale des Systems TBL410_0,4 zur Untersuchung der Ringöffnungsreaktion der Epoxyfunktionalität

Die Ringöffnungsreaktion der Epoxygruppe des GPTES erfolgt durch einen nucleophilen Angriff einer Ethoxy- bzw. einer Hydroxygruppe am höher substituierten C-Atom des Epoxyrings. Dabei entstehen ein Diol bzw. ein Alkoxyalkohol als Ringöffnungsprodukte, die durch einen weiteren nucleophilen Angriff die Kettenreaktion des organischen Netzwerkes fortsetzen [Kas94, Met99, Tam02]. Die chemische Verschiebung der einzelnen C-Atome lassen sich anhand der aufgenommenen ^{13}C -Festkörper-NMR-Messungen eindeutig den entsprechenden Ringöffnungsprodukten zuordnen (vgl. Abbildung 34).

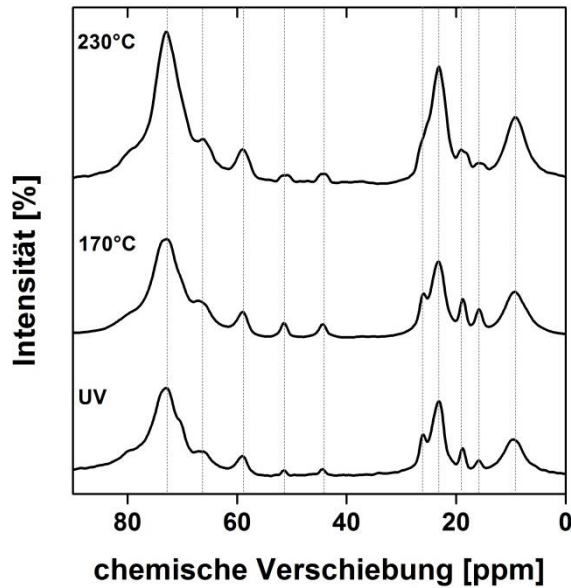


Abbildung 34: ^{13}C -Festkörper-NMR-Spektren des Tauchbeschichtungslacks TBL410_0,4 in Abhängigkeit der thermischen Aushärtung bei 170 °C, 230 °C/1 h zur Untersuchung der organischen Nachvernetzung

Eine Zuordnung der erhaltenen ^{13}C -Festkörper-NMR-Resonanzsignale des Standardbinders als Schicht ist in Tabelle 20 aufgeführt.

Tabelle 20: Zuordnung der ^{13}C -Festkörper-NMR-Resonanzsignale des hydrolysierten und kondensierten Tauchbeschichtungslacks TBL410_0,4 nach UV-Härtung (60 s) und anschließender thermischer Härtung bei 170 °C für eine Dauer von 1 h [Gig05]

chem. Verschiebung* [ppm]	Strukturelement
72,90	Etherbrücke des Glycidoxyrests aus GPTES
66,15 + 59,05	Nebenprodukte der Ringöffnung (Diol, Alkoxyalkohol)
51,43 + 44,41	Epoxygruppe aus GPTES
26,12	Ethoxygruppe aus GPTES/TEOS
23,25	Methylengruppe des Glycidoxyrests aus GPTES
18,84	Ethoxygruppe aus GPTES/TEOS
15,95	Nebenprodukte der Ringöffnung (Diol, Alkoxyalkohol)
9,50	Si-C-Bindung aus Glycidoxyrest

Die Ringöffnungsreaktion erfolgt bis zu einer Temperatur von 230 °C (66,15 ppm, 59,05 ppm, 15,95 ppm).

Die Nachvernetzung des organischen Netzwerkes durch thermische Härtung konnte somit sowohl durch Ramanmessungen als auch durch ^{13}C -NMR-spektroskopische Untersuchungen bestätigt werden. Weiterhin weist die Bestimmung der Martenshärte auf eine höhere mechanische Stabilität der Schichten hin. Im Vergleich zum UV-gehärteten Tauchbeschichtungslack mit einer Martenshärte von 299 MPa wird nach einer thermischen Härtung von 170 °C die Martenshärte zu 358 MPa erhöht [Gig05, Kas94a].

Zur Untersuchung der Nachkondensation des anorganischen Netzwerkes wurden dieses mittels ^{29}Si -Festkörper-NMR-Spektroskopie des Tauchbeschichtungslack-Pulvers in Abhängigkeit der Einbrandtemperatur untersucht. Tabelle 21 enthält die prozentuale Verteilung der T- und Q-Gruppenresonanzlinien der Pulver nach UV-Härtung bzw. thermischer Härtung bei 200 °C.

Tabelle 21: Verteilung der T- und Q-Gruppenresonanzsignale der ^{29}Si -Festkörper-NMR-Spektren des Tauchbeschichtungslacks TBL410_0,4 nach UV-Härtung bzw. thermischer Härtung bei 200 °C/1 h zur Untersuchung der Nachvernetzung des anorganischen Netzwerkes

Härtung	T ₁ [%]	T ₂ [%]	T ₃ [%]	Q ₁ [%]	Q ₂ [%]	Q ₃ [%]	Q ₄ [%]	KG [%]
UV	15	46	17	3	5	9	5	67
200°C	-	28	43	-	6	17	6	83

Nach thermischer Aushärtung bei 200 °C/1 h nimmt der Anteil der höher kondensierten T₂- und T₃- bzw. Q₃- und Q₄-Struktureinheiten zu und führt zu einem Anstieg des anorganischen Vernetzungsgrades. Dieser steigt von 67 % nach UV-Härtung auf 83 % nach thermischer Härtung bei 200 °C an. Der hohe anorganische Kondensationsgrad nach UV-Härtung der Schicht im Vergleich zur flüssigen Vorstufe, die einen Kondensationsgrad von 23 % aufweist, bestätigt die Nachkondensation der Ethoxygruppen bereits während der UV-Härtung aufgrund des dabei auftretenden thermischen Effekts durch den IR-Anteil der UV-Strahlung bzw. durch die umgebende Luftfeuchtigkeit [Boco7, Gab12].

Weiterhin bestätigt die Abnahme der Ethoxygruppenintensität bei 26,12 ppm und 18,84 ppm der ¹³C-Festkörper-NMR-spektroskopischen Untersuchungen die Nachkondensation des anorganischen Netzwerkes (vgl. Abbildung 34, S. 76).

5.2.3.2 Verdichtung und Mikrostruktur des hybridpolymeren Binders

Aufgrund der angestrebten Verwendung der hybridpolymeren Sol-Gel-Schichten nach Strukturierung im Bereich der Photonik bzw. Photovoltaik ist eine thermische Beständigkeit (= geringes Schrumpfverhalten, keine Rissbildung) des Schichtmaterials von mindestens 500 °C erforderlich. Die Kenntnisse über das Verdichtungsverhalten bis zu diesem Temperaturbereich stehen dabei im direkten Zusammenhang mit der resultierenden Mikrostruktur und sollen daher im Detail diskutiert werden. Die Untersuchung der thermischen Verdichtung der Hybridpolymer-schichten erfolgte zum einen an planaren Schichten des Systems TBL410_0,4, zum anderen wurden Pulver des Tauchbeschichtungslacks vermessen, die durch mechanische Entfernung von planaren Schichten nach UV-Härtung erhalten wurden. Der Tauchbeschichtungslack TBL410_0,4 sollte zunächst erste Aussagen über das Verdichtungsverhalten und die Mikrostruktur von hybridpolymeren Sol-Gel-Systemen liefern und als Grundlage für die Weiterentwicklung des Schichtmaterials dienen.

Zunächst wurde eine thermogravimetrische Analyse (DSC/TG) des Systems TBL410_0,4 als Pulver in einem Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur und 800 °C durchgeführt. Abbildung 35 zeigt den Wärmefluss (DSC) und den Massenverlust (TG) des Systems TBL410_0,4 in Abhängigkeit der Temperatur.

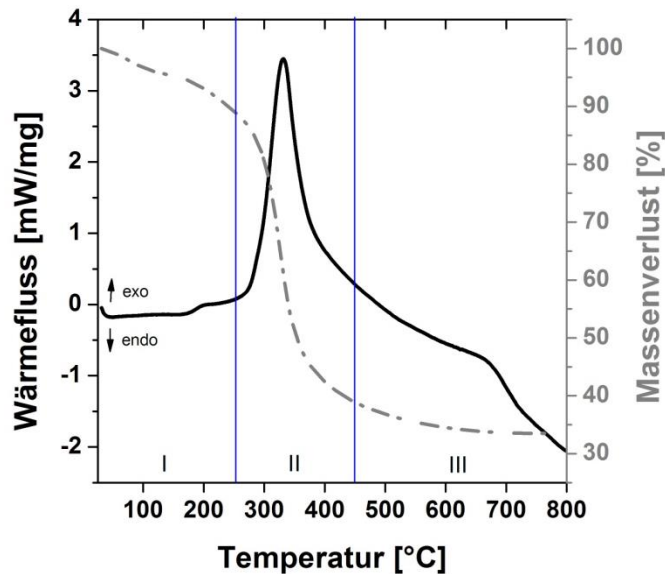


Abbildung 35: DSC/TG-Messung des Tauchbeschichtungslackes TBL410_0,4 in einem Temperaturbereich von 25 °C bis 800 °C

Insgesamt liegt der Massenverlust der Probe bei 67 %. Sowohl der Wärmefluss als auch der Massenverlust können in drei Bereiche unterteilt werden. Der erste Bereich liegt zwischen Raumtemperatur und 250 °C, der zweite zwischen 250 °C und 450 °C, der dritte zwischen 450 °C und 800 °C. Die DSC-Kurve zeigt im ersten Bereich eine endotherme Reaktion zwischen 30 °C und 180 °C und eine geringe exotherme Reaktion bei ca. 200 °C. Im zweiten Bereich findet eine weitere exotherme Reaktion zwischen 250 °C und 450 °C mit einem Maximum bei 330 °C statt. Der dritte Bereich zwischen 450 °C und 800 °C umfasst die Ausläufer der vorhergehenden exothermen Reaktion, allerdings können in diesem Temperaturbereich keine endothermen bzw. exothermen Reaktionen festgestellt werden.

Bezogen auf den Massenverlust können folgende Bereiche bestimmt werden: Bis 250 °C findet ein Massenverlust um 10 % statt, der auf die endotherme Desorption des durch Physisorption gebundenen Wassers, die Nachkondensation des anorganischen und organischen Netzwerkes und die beginnende Zersetzung der organischen Bestandteile zurückzuführen ist [Goe01, Wrio1]. Während der Nachvernetzung der organischen Funktionalitäten und der Nachkondensation des anorganischen Netzwerkes kommt es neben der Verdichtung des Netzwerkes zur Abspaltung von Alkoholatgruppen, die im gekoppelten Massenspektrum zugeordnet werden können. Bis ca. 230 °C findet die Zersetzung der organischen Epoxyfunktionalitäten statt. Ab ca. 250 °C zeigt sich deutlich die exotherme Zersetzungsreaktion organischer Bestandteile, welche bei 450 °C nahezu abgeschlossen ist. Diese zeigt bei 330 °C ein Maximum, was auf die Zersetzung von C_xH_y -Struktureinheiten der organischen Kette aus GPTES zurückzuführen ist [Hes05]. Die Auswertung des gekoppelten Massenspektrums zeigt im Temperaturbereich zwischen

450 °C und 800 °C keine Hinweise auf die Zersetzung von organischen Bestandteilen, weshalb von einer Verdichtung des Netzwerkes ausgegangen wird, was durch Messen der spezifischen Oberfläche via N₂-Sorptionsmessung bestätigt wird [Wrio1]. Eine Kristallisation konnte durch eine XRD-Messung ausgeschlossen werden.

In Abbildung 36 ist der Verlauf des Massenverlustes anhand der auftretenden Reaktionen in einem Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur und 800 °C schematisch dargestellt.

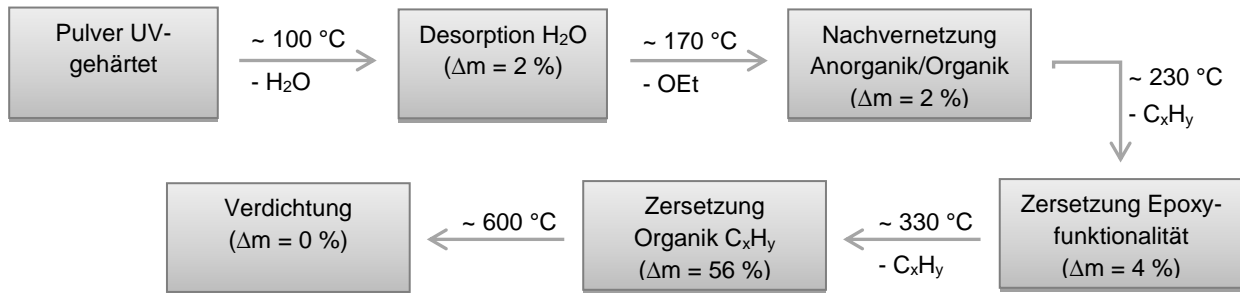


Abbildung 36: schematische Darstellung des Massenverlustes während der thermischen Härtung bis 800 °C (aus DSC/TG-Messung)

Die Bestimmung des Oxidgehaltes durch thermische Behandlung des Pulvers bei 1000 °C für einen Zeitraum von drei Stunden ergibt einen Wert von 35 %, was einem Massenverlust von 65 % entspricht und mit dem Ergebnis aus der DSC/TG-Messung übereinstimmt.

Die Verdichtung und Mikrostruktur des hybridpolymeren Binders wurde weiterhin anhand von FT/IR-Messungen untersucht. Abbildung 37 zeigt die FT/IR-Spektren der Pulver des Tauchbeschichtungslacks TBL410_0,4 in Abhängigkeit der Aushärtungstemperatur bei 230 °C, 300 °C, 400 °C und 500 °C mit Zuordnung der charakteristischen Schwingungsbanden.

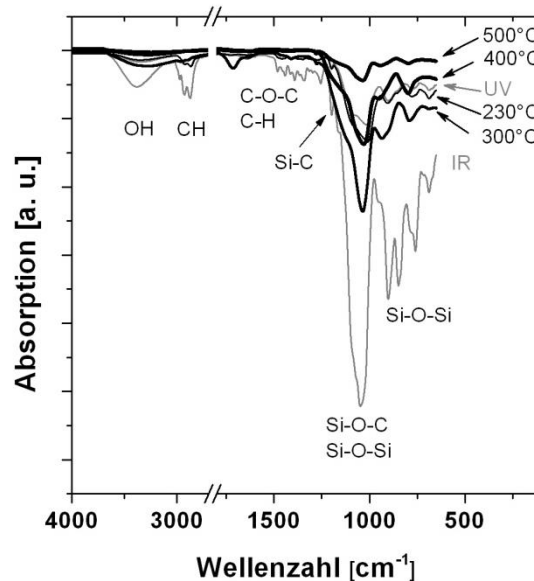


Abbildung 37: FT/IR-Spektren des Tauchbeschichtungslacks TBL410_0,4 nach UV-Härtung bzw. in Abhängigkeit der thermischen Aushärtung bei 230 °C, 300 °C, 400 °C und 500 °C

Die Schwingungsbande bei 3500 cm^{-1} entspricht der Valenzschwingung $\nu(\text{OH})$ von Wasser bzw. nicht vollständig verdampftem Lösungsmittel nach UV-Härtung. Die Absorption der C-H-Streckschwingung $\nu(\text{C-H})$ liegt bei 2980 cm^{-1} [Her01], die der C-H-Deformationsschwingung $\delta(\text{C-H})$ bei 1410 cm^{-1} [Je000] und die der C-O-C-Valenzschwingung $\nu(\text{C-O-C})$ aus der Epoxy- bzw. Ethergruppe des GPTES bei 1251 cm^{-1} und 1342 cm^{-1} [Che11]. Nach UV-Härtung ist eine Abnahme dieser Schwingungsbanden festzustellen, was auf die Bildung des organischen Netzwerkes zurückzuführen ist. Die Schwingungsbande bei 1280 cm^{-1} ist der Si-C-Streckschwingung $\nu(\text{Si-C})$ zuzuordnen, die allerdings von der Si-O-C-Streckschwingung $\nu(\text{Si-O-C})$ und der Si-O-Si-Streckschwingung $\nu(\text{Si-O-Si})$ bei 1020 cm^{-1} überlagert wird [Lac01, Meh10, Nado9, Pha09, Sep08]. Bei 780 cm^{-1} tritt eine zweite Absorptionsbande der Si-O-Si-Streckschwingung auf [Nado9, Pha09]. Mit Zunahme der Aushärtungstemperatur ist die Zersetzung der organischen Bestandteile erkennbar. Größer 500 °C resultiert ein nahezu rein anorganisches SiO_2 -Netzwerk. Allerdings zeigt das gekoppelte 3D-FT/IR-Spektrum das Vorhandensein von Restorganik nach einer thermischen Härtung von 500 °C. Diese kann einer SiC-Bindung resultierend aus GPTES zugeordnet werden [Gig05].

Im Folgenden wird die Zersetzung der organischen Bestandteile anhand von ^{13}C -Festkörper-NMR-spektroskopischen Messungen untersucht. Abbildung 38 zeigt die ^{13}C -Festkörper-NMR-Spektren des Tauchbeschichtungslacksystems TBL410_0,4 nach UV-Härtung bzw. thermischer Härtung bei 170 °C, 230 °C, 300 °C, 400 °C und 500 °C/1 h.

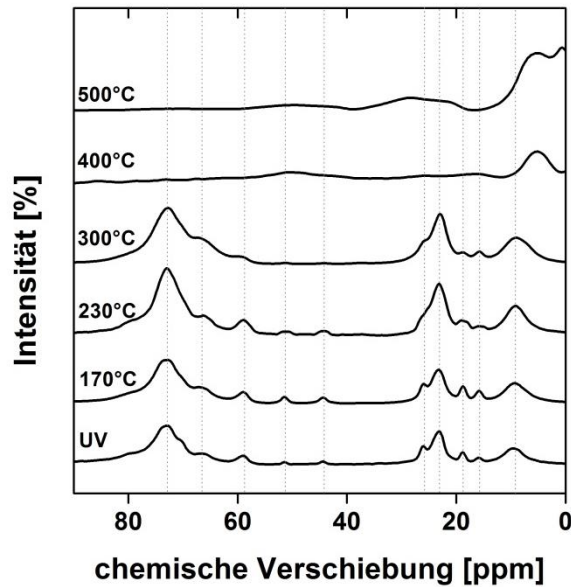


Abbildung 38: ¹³C-Festkörper-NMR-Spektren des Tauchbeschichtungslacks TBL410_0,4 nach UV-Härtung bzw. in Abhängigkeit der thermischen Aushärtung bei 170 °C, 230 °C, 300 °C, 400 °C, 500 °C/1 h

Neben der Nachvernetzung des organischen Netzwerkes bzw. der Nachkondensation des anorganischen Netzwerkes bis 230 °C (vgl. Kapitel 5.2.3.1) wird die Zersetzung der organischen Bestandteile durch Verbreiterung der Signale nach thermischer Härtung > 230 °C bestätigt. Die Zersetzung der Organik ist an der Abnahme der Signale der Etherbrücke bei 72,9 ppm und der Methylengruppe bei 23,25 ppm des Glycidoxyrestes aus GPTES zu erkennen. Zusätzlich bestätigt die Intensitätsabnahme der Epoxygruppe bei 51,43 ppm und 44,41 ppm die Zersetzung der organischen Bestandteile. Nach thermischer Härtung bei 400 °C bzw. 500 °C kann ausschließlich das Signal der SiC-Bindung zwischen 5 ppm und 10 ppm nachgewiesen werden, was auf einen Anteil an Restorganik hinweist und voraussichtlich einer an das Siliziumatom gebundenen Alkylgruppe (Methyl, Ethyl, Propyl) entspricht. Die thermische Beständigkeit einer Silizium-Alkyl-Bindung (Methyl, Ethyl, Propyl) bis zu einem Temperaturbereich von 500 °C – 800 °C ist in der Literatur beschrieben [Goe01, Hes05, Li11, Sor96].

Zur Bestätigung der bisherigen Aussagen bezüglich der Zersetzung der organischen Bestandteile wurde dies weiterhin mittels ²⁹Si-Festkörper-NMR-Spektroskopie untersucht. Tabelle 22 enthält die prozentuale Verteilung der T- und Q-Gruppensignale, den Kondensationsgrad und das T-/Q-Gruppenverhältnis nach UV-Härtung bzw. thermischer Härtung bei 200 °C, 300 °C, 400 °C und 500 °C.

Tabelle 22: prozentuale Verteilung der T- und Q-Gruppenresonanzsignale der ^{29}Si -Festkörper-NMR-Spektren des Tauchbeschichtungslacks TBL410_0,4, Kondensationsgrad KG [%] und T-/Q-Gruppenverhältnis nach UV-Härtung bzw. in Abhängigkeit der thermischen Härtung bei 200 °C, 300 °C, 400 °C, 500 °C/1 h

Härtung	T ₁ [%]	T ₂ [%]	T ₃ [%]	Q ₁ [%]	Q ₂ [%]	Q ₃ [%]	Q ₄ [%]	KG [%]	T/Q
UV	15	46	17	3	5	9	5	67	4 : 1
200 °C	-	28	43	-	6	17	6	83	2,4 : 1
300 °C	-	18	26	-	-	46	10	82	0,8 : 1
400 °C	-	-	19	-	-	54	27	86	1 : 4
500 °C	-	-	10	-	-	57	33	85	1 : 9

Wie bereits in Kapitel 5.2.3.1 diskutiert wurde, steigt mit Erhöhung der Aushärtungstemperatur der Anteil an höher kondensierten Struktureinheiten und führt gleichzeitig zu einem Anstieg des anorganischen Vernetzungsgrades. Ab einer Aushärtungstemperatur von 300 °C nimmt der T₂- und T₃-Gruppenanteil ab und verschiebt sich tendenziell hin zu höher kondensierten Q₃- und Q₄-Gruppenanteilen, was auf die Pyrolyse der Si-C-Bindungen zu Si-O-Si-Bindungen zurückzuführen ist. Diese Tendenz setzt sich bis einschließlich 500 °C fort. Anhand des T-/Q-Gruppenverhältnisses lässt sich auch die Zersetzung der organischen Bestandteile in der Abnahme des T-Gruppenanteils erkennen. Nach thermischer Behandlung bei 500 °C sind demnach die organischen Bestandteile noch nicht vollständig zersetzt (T₃-Gruppenanteil = 10 %). Die Ergebnisse der ^{29}Si -Festkörper-NMR-spektroskopischen Untersuchungen bestätigen somit die Aussagen aus den FT/IR- bzw. ^{13}C -Festkörper-NMR-Messungen.

Aufgrund der Zersetzung der organischen Bestandteile während der thermischen Härtung bis 500 °C kann eine Verdichtung des Schichtmaterials angenommen werden. Daher wurden an den aus Schichten hergestellten Pulvern He-Pyknometriemessungen zur Bestimmung der Skelettdichte in Abhängigkeit der Aushärtungstemperatur durchgeführt. Abbildung 39 zeigt den Verlauf der Skelettdichte des Tauchbeschichtungslacks TBL410_0,4 nach UV-Härtung bzw. in Abhängigkeit der Aushärtungstemperatur bei 200 °C, 300 °C, 400 °C und 500 °C/1 h.

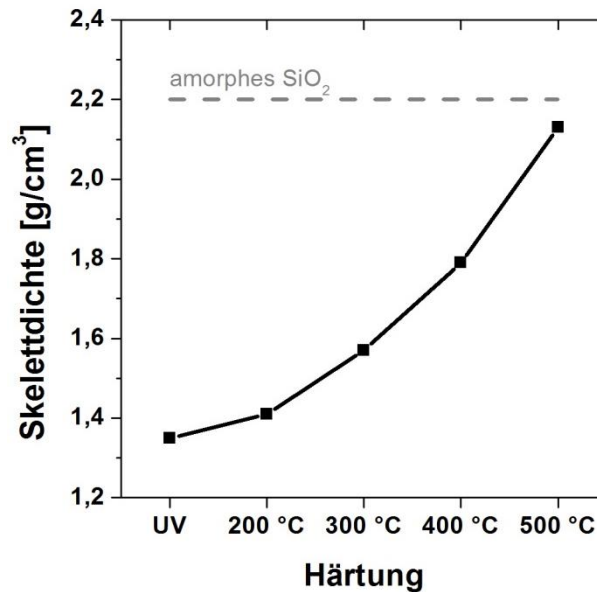


Abbildung 39: Verlauf der Skelettdichte des Tauchbeschichtungslacks TBL410_0,4 nach UV-Härtung bzw. thermischer Härtung bei 200 °C, 300 °C, 400 °C, 500 °C/1 h aus He-Pyknometriemessungen

Die Skelettdichte nimmt nach UV-Härtung von 1,35 cm³/g auf 2,13 cm³/g nach thermischer Härtung bei 500 °C zu. Anhand der He-Pyknometriemessungen konnte somit eine Verdichtung des hybridpolymeren Materials während der thermischen Härtung bei 500 °C bestätigt werden.

Im Weiteren wird die Mikrostruktur anhand ellipsometrischer Porosimetriemessungen untersucht. Grundlage dieses Verfahrens ist die Änderung des Brechungsindex n und der Schichtdicke d einer Schicht während der Adsorption und Desorption von Wasser. Diese Änderung wird modellbasiert aus der Änderung des Polarisationszustandes des einfallenden Lichtes errechnet. Aus der Adsorptions- bzw. Desorptionsisotherme können das Porenvolumen, die Porengröße, der Brechungsindex, die Schichtdicke und die Porenradienverteilung bestimmt werden [Bou08]. Die erhaltenen Ergebnisse aus der Messung des Tauchbeschichtungslacks TBL410_0,4 sind im Folgenden zusammengefasst. Mit der Adsorptions- und Desorptionsisotherme (Abbildung 40 a) lässt sich die Porosität in Abhängigkeit der relativen Feuchtigkeit bestimmen. Dieser Wert wird am Maximum der relativen Feuchtigkeit (RH = 100 %) bestimmt und entspricht im Fall des Tauchbeschichtungslacks TBL410_0,4 insgesamt 13 %. Weiterhin können über den Verlauf der Isotherme Aussagen über die Porenbeschaffenheit getroffen werden. Die vorliegende Isotherme zeigt nach IUPAC-Klassifizierung einen Verlauf der Typ-I-Isotherme, die charakteristisch für mikroporöses Material ist und Porendurchmessern von < 2 nm entspricht [Bojo3, Mero5, Sin85]. Der steile Anstieg der Isotherme bis zu einer relativen Feuchtigkeit von 20 % lässt auf eine schnelle Adsorption von Wasser in den Mikroporen mit

folgender Sättigung schließen. Die geschlossene Form der Isotherme weist außerdem auf ein vollständiges Entleeren der Poren nach abgeschlossenem Desorptionsprozess hin.

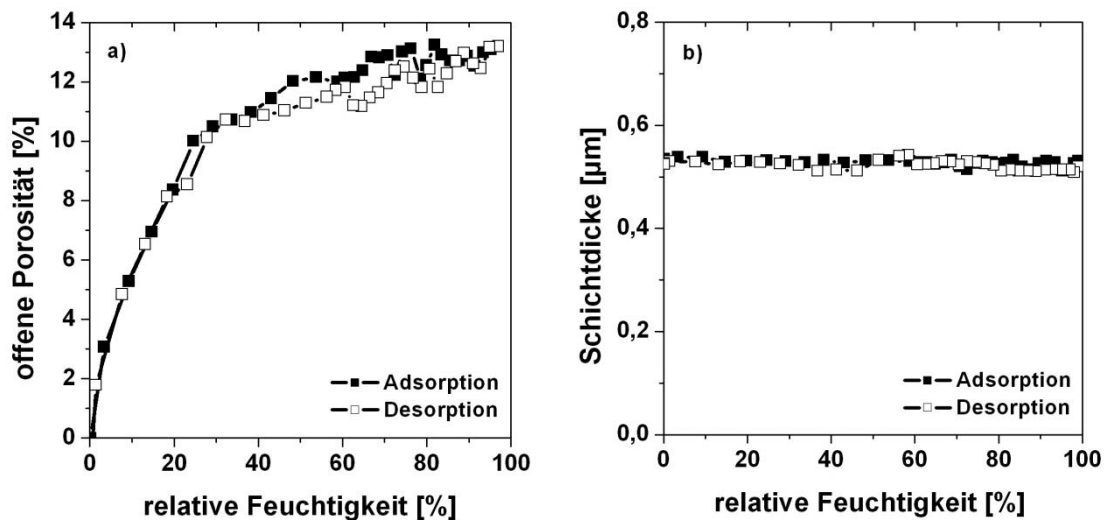


Abbildung 40: Ergebnisse der ellipsometrischen Porosimetriemessung des hybridpolymeren Tauchbeschichtungslacks TBL410_0,4 nach thermischer Härtung bei 500 °C/1 h: (a) Adsorptions- und Desorptionsisotherme; (b) Isotherme der Schichtdicke

Anhand der Schichtdickenisotherme (Abbildung 40 b) können neben der Bestimmung der Schichtdicke am Nullpunkt Rückschlüsse auf das Verhalten der Schicht gegenüber der relativen Feuchtigkeit gemacht werden. Die Schichtdicke liegt bei 530 nm nach thermischer Härtung bei 500 °C. Zusätzlich gibt der Kurvenverlauf Informationen über die Flexibilität der Schicht. Während der Adsorption von Wasser in den Poren kommt es zu einer Kapillarkondensation, die ein Zusammenziehen des Gerüstmaterials eines flexiblen Schichtsystems bewirkt. Sind die Poren vollständig gefüllt, relaxiert das Gerüstmaterial. Dieser Mechanismus wiederholt sich beim Entleeren der Poren (Desorptionsisotherme) und wird „spring-back effect“ genannt. Der untersuchte Tauchbeschichtungslack TBL410_0,4 zeigt aufgrund der geringen Porosität von 13 % kein Zusammenziehen der Schicht, was auf eine geringe Flexibilität des Gerüstmaterials bzw. ein hohes E-Modul des Schichtmaterials hinweist.

Abbildung 41 zeigt den Verlauf der Porosität nach UV-Härtung bzw. in Abhängigkeit der Aushärtungstemperatur bei 200 °C, 300 °C, 400 °C und 500 °C.

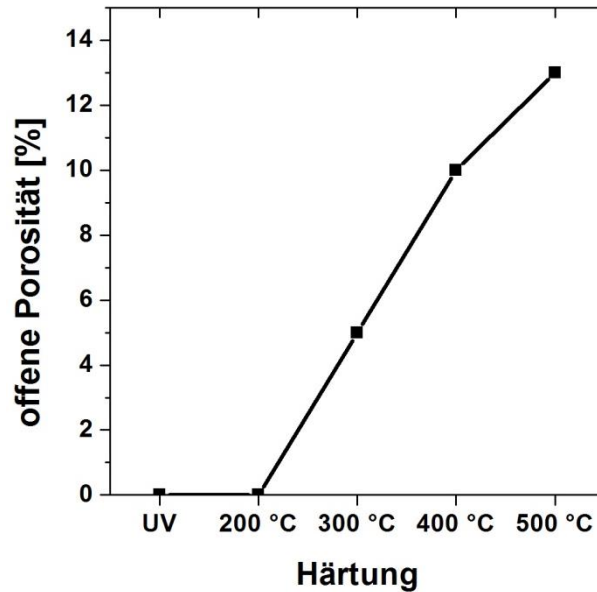


Abbildung 41: Verlauf der offenen Porosität des Tauchbeschichtungslacks TBL410_0,4 in Abhängigkeit UV-Härtung bzw. der thermischen Aushärtung bei 200 °C, 300 °C, 400 °C, 500 °C

Insgesamt lassen sich bezüglich der temperaturabhängigen Porenbildung der hybridpolymeren Sol-Gel-Schichten folgende Aussagen treffen: Bis zu einer Temperatur von 200 °C der thermischen Aushärtung zeigen die hybridpolymeren Schichten keine poröse Mikrostruktur. Mit Beginn der Zersetzung organischer Bestandteile entstehen die ersten Poren, die offene Porosität liegt bei 5 %. Im Temperaturbereich von 400 °C - 500 °C findet ein Anstieg der offenen Porosität statt und erreicht ein Maximum von 13 % bei 500 °C. Die mikroporöse Struktur wird durch den Verlauf der jeweiligen Isothermen bestätigt. Aufgrund der vorliegenden Ergebnisse kann folglich eine theoretisch vollständige Verdichtung des Materials nach einer thermischen Härtung bei 500 °C/1 h ausgeschlossen werden.

Abbildung 42 zeigt eine TEM-Aufnahme eines Schichtquerschnitts des Systems TBL410_0,4 nach thermischer Härtung bei 500 °C/1 h. Die vorhandenen Strukturen innerhalb der Schicht lassen auf eine poröse Mikrostruktur schließen. Zur besseren Übersicht wurden die Poren visuell hervorgehoben (s. schwarze gestrichelte Linie, Abbildung 42).

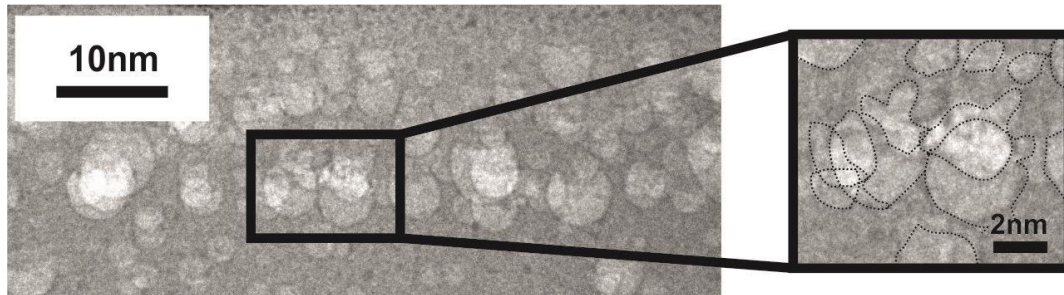


Abbildung 42: TEM-Aufnahme des Tauchbeschichtungslacks TBL410_0,4 nach thermischer Härtung bei 500 °C/1 h; offene Porosität liegt bei 13 %

Zusammenfassend kann folgendes hinsichtlich des Verdichtungsverhaltens und der Mikrostruktur des hybridpolymeren Binders festgehalten werden: Während der thermischen Härtung des hybridpolymeren Binders bei 500 °C findet eine Zersetzung der organischen Bestandteile statt. Dies konnte durch DSC/TG-Messungen, ^{13}C - und ^{29}Si -Festkörper-NMR-spektroskopische Untersuchungen bestätigt werden. Die Verdichtung des Materials konnte durch He-Pyknometriemessungen nachgewiesen werden. Ellipsometrische Porosimetriemessungen lassen auf eine poröse Mikrostruktur schließen, die durch TEM-Aufnahmen verifiziert werden konnte und eine nicht vollständige Verdichtung des Schichtmaterials annehmen lässt.

Um den Einfluss der bisherigen Ergebnisse hinsichtlich des Verdichtungsverhaltens des hybridpolymeren Binders auf makroskopischer Ebene erklären zu können, wurden Schrumpfunter-suchungen an planaren Schichten durchgeführt. Abbildung 43 zeigt den Verlauf der relativen Schichtdicke in Abhängigkeit der thermischen Aushärtungstemperatur bei 100 °C, 200 °C, 300 °C, 400 °C und 500 °C.

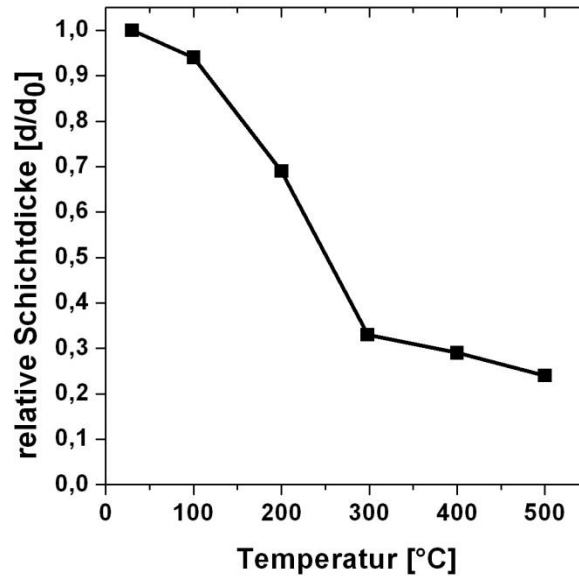


Abbildung 43: Verlauf der relativen Schichtdicke d/d_0 des Tauchbeschichtungslacks TBL410_o,4 in Abhängigkeit der Härtungstemperatur

Während der thermischen Härtung der hybridpolymeren Schichten findet ein Schrumpf der Schicht mit steigender Aushärtungstemperatur statt. Der absolute Schrumpf entspricht 76 % der ursprünglichen Schichtdicke nach thermischer Härtung bei 500 °C/1 h. Der Verlauf der relativen Schichtdicke kann in drei Bereiche unterteilt werden. Bis 200 °C resultiert der Schrumpf aus der Nachkondensation des anorganischen Netzwerkes und der Nachvernetzung des organischen Netzwerkes der Schicht (vgl. Kapitel 5.2.3.1) bzw. aus der Zersetzung der Epoxyfunktionalitäten. Der Schichtdickenverlust von bereits ~30 % weist auf einen hohen Volumenschrumpf bei gleichzeitiger Verdichtung des Materials hin (vgl. Ergebnisse aus He-Pyknometrie). Zwischen 200 °C und 400 °C erfolgt die Zersetzung der organischen Bestandteile, was einem Schichtdickenverlust von ~40 % entspricht. Ab 400 °C kann nur noch eine geringe Abnahme der relativen Schichtdicke (~6 %) festgestellt werden, was auf die vorangegangene exotherme Reaktion zurückzuführen ist und bereits durch DSC/TG-Messung bzw. FT/IR-Messungen bestätigt wurde.

Der beschriebene Schrumpf einer planaren Schicht aufgrund der Zersetzung der organischen Bestandteile und der Umwandlung der organischen und anorganischen Netzwerkstruktur führt zur Entstehung von Zugspannungen innerhalb der Schicht. Die Grundlagen dieses Sachverhalts wurden bereits in Kapitel 2.3 ausführlich beschrieben. Da die Schicht aufgrund von Si-O-Si-Bindungen an das Substrat fixiert ist, erfolgt der Schrumpf ausschließlich in axialer Richtung, d.h. senkrecht zum Substrat. Die auftretenden Zugspannungen verlaufen dagegen parallel zur Substratoberfläche. Überwiegt der Anteil an Zugspannung der inneren Kohärenz der Schicht

(Schichtzusammenhalt bzw. Flexibilität), tritt Rissbildung auf. Je höher die thermische Aushärtungstemperatur gewählt wird, desto höher sind der resultierende Schrumpfung und folglich auch die Zugspannungen innerhalb der Schicht. Die Bestimmung der Zugspannungen nach thermischer Härtung wurde anhand von Krümmungsmessungen auf Dünngläsern (Kalknatronglas, $0,17 \times 50 \times 50$ mm, $2,5 \text{ g/cm}^3$) durchgeführt. Über den Biegeradius des Glassubstrates kann durch Verwendung der Stoney-Gleichung die Zugspannung innerhalb des Schichtmaterials berechnet werden (vgl. Kapitel 2.3). Tabelle 23 zeigt den Anstieg der Zugspannung innerhalb der Schicht des Tauchbeschichtungslacks TBL410_0,4 in Abhängigkeit der thermischen Aushärtung.

Tabelle 23: Berechnete Zugspannungen σ innerhalb einer planaren Schicht des Tauchbeschichtungslacks TBL410_0,4 nach UV- bzw. thermischer Härtung bei 200 °C, 300 °C, 400 °C, 500 °C

Härtung	σ [MPa]
UV	20 ± 10
200 °C	30 ± 10
300 °C	50 ± 10
400 °C	107 ± 10
500 °C	250 ± 10

Die experimentell bestimmten Werte bestätigen die bisherigen Annahmen einer Erhöhung der Zugspannung innerhalb einer planaren Schicht mit steigender Aushärtungstemperatur. Ein deutlicher Anstieg der Zugspannung σ ist ab einer Temperatur von 300 °C zu erkennen, was auf die Zersetzung der organischen Bestandteile zurückzuführen ist. Das Maximum der Zugspannung ist nach einer thermischen Härtung bei 500 °C/1 h erreicht. Die auftretenden Zugspannungen innerhalb der planaren Schicht während der thermischen Aushärtung stehen im direkten Zusammenhang mit der resultierenden kritischen Schichtdicke. Als kritische Schichtdicke definiert man die maximal erreichbare Schichtdicke, die keine Risse aufweist. In der vorliegenden Arbeit wurde die kritische Schichtdicke nach einer thermischen Härtung bei 500 °C/1 h bestimmt. Im Allgemeinen liegt die kritische Schichtdicke von hybridpolymeren Bindersystemen nach thermischer Härtung bei 500 °C/1 h bei $1 \mu\text{m}$ [Roe99, Koz00b, Koz02]. Eine hohe kritische Schichtdicke des hybridpolymeren Bindersystems ist allerdings Voraussetzung für das Prägen von μm -tiefen Strukturen.

Aufgrund des hohen Schrumpfes des Tauchbeschichtungslacks TBL410_0,4 als planare Schicht von 76 % nach thermischer Härtung bei 500 °C/1 h erreicht das System eine kritische Schicht-

dicke von maximal 800 nm. Liegt die Schichtdicke oberhalb der kritischen Schichtdicke (> 800 nm) überwiegen die auftretenden Zugspannungen der inneren Kohärenz (= Schichtzusammenhalt) der Schicht und es treten Risse auf. Nachfolgende Abbildung 44 zeigt REM-Aufnahmen des Systems TBL410_0,4 als planare Schicht nach thermischer Härtung bei 500 °C/1 h.

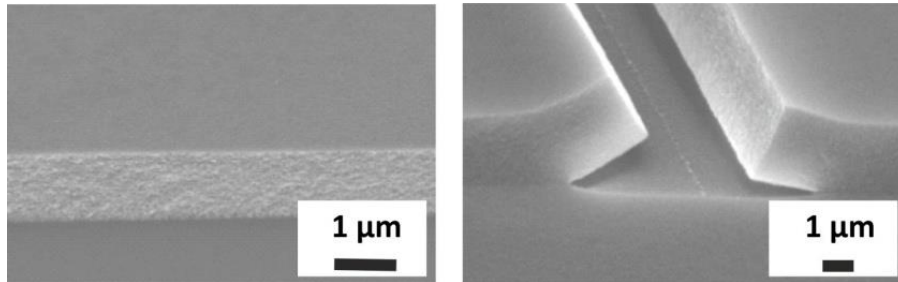


Abbildung 44: REM-Aufnahme zur Untersuchung der Rissbildung des Tauchbeschichtungslacks TBL410_0,4 nach thermischer Aushärtung bei 500 °C/1 h; Schichtdicke: 800 nm (links) bzw. $1,5$ µm (rechts)

Die REM-Aufnahme der planaren Schicht mit einer Schichtdicke von 800 nm zeigt keine Risse und entspricht der kritischen Schichtdicke des Tauchbeschichtungslacks TBL410_0,4. Dagegen weist eine planare Schicht mit einer Schichtdicke von $1,5$ µm Risse auf. Insgesamt ist der absolute Schrumpf einer dicken Schicht während der thermischen Härtung im Vergleich zu einer dünnen Schicht größer. Folglich weist eine dickere Schicht eine höhere Schrumpfspannung als eine dünne Schicht auf und es entstehen Risse.

Die Ergebnisse aus der Untersuchung des Verdichtungsverhaltens und der Mikrostruktur des hybridpolymeren Binders in Abhängigkeit der Aushärtungstemperatur werden im Folgenden durch eine theoretische Betrachtung überprüft. Hierzu wurden die Ergebnisse der Schrumpfunguntersuchungen an planaren Schichten zunächst mit den Ergebnissen der DSC/TG-Messung korreliert. Der theoretischen Betrachtung liegen weiterhin die Ergebnisse der He-Pyknometrie für die Skelettdichte des thermisch gehärteten Materials zu Grunde.

Tabelle 24: Daten zur theoretischen Betrachtung des Verdichtungsverhaltens des hybridpolymeren Binders GTM410_0,4 nach thermischer Härtung bei 500 °C/1 h

Messmethode	Ergebnis
Δm (DSC/TG)	67 %
Skelettdichte	1,35 cm ³ /g
planarer Schrumpfung	76 %
Schichtdicke nach T = 500 °C	24 %

Da die Schicht fest an der Substratoberfläche fixiert ist, erfolgt der Schrumpfung während der thermischen Aushärtung aufgrund fehlender Freiheitsgrade ausschließlich in axialer Richtung (vgl. Kapitel 2.2). Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 45 schematisch dargestellt.

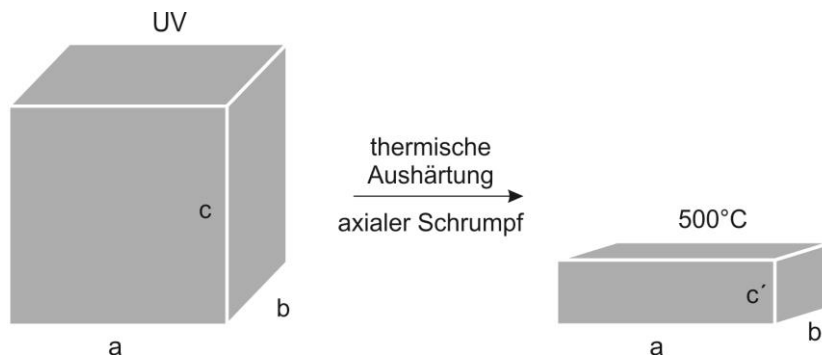


Abbildung 45: Schrumpfungmodell für hybridpolymere Sol-Gel-Schichten während der thermischen Aushärtung bei 500 °C/1 h

Unter der Annahme eines gleichseitigen Würfels ($a = b = c$) mit einer fiktiven Masse von 1 g und einer Skelettdichte von 1,35 g/cm³ (Ergebnis aus He-Pyknometrie) kann die theoretische Schichtdicke nach UV-Härtung a_{UV} (= Ausgangskantenlänge) bestimmt werden.

$$V_{UV} = \frac{m}{\rho} = a^3 \rightarrow a_{UV} = \sqrt[3]{\frac{m}{\rho}} = \sqrt[3]{\frac{1 \text{ g}}{1,35 \text{ g/cm}^3}} = 0,9 \text{ cm}$$

Zur Berechnung der Schichtdicke nach 500 °C thermischer Aushärtung wird ausschließlich ein axialer Schrumpfung angenommen. Dabei zeigen die Kanten a und b eine gleiche Länge von 0,9 cm, c' wird berechnet. Aus dem Massenverlust der DSC/TG-Messung von 67 % ergibt sich eine

Masse des Würfels nach thermischer Härtung von 0,33 g, die Skelettdichte entspricht $2,13 \text{ g/cm}^3$ (Ergebnis aus He-Pyknometrie).

$$V_{500^\circ\text{C}} = \frac{m}{\rho} = \frac{0,33 \text{ g}}{2,13 \text{ g/cm}^3} = 0,15 \text{ cm}^3 \rightarrow c'_{500^\circ\text{C}} = \frac{V_{500^\circ\text{C}}}{a_{UV}^2} = \frac{0,15 \text{ cm}^3}{(0,9 \text{ cm})^2} = 0,185 \text{ cm}$$

Die Schichtdicke von 0,185 cm nach einer thermischen Aushärtung bei 500°C entspricht einem Schrumpfung von 79 %. Die theoretische Betrachtung ergibt eine Abweichung vom realen Messwert des Schichtschumpfs von 3 % (realer Schichtschumpf 76 %), was auf einen nicht vollständig abgeschlossenen Verdichtungsvorgang hinweist. Nachfolgende Abbildung 46 zeigt schematisch den Zusammenhang zwischen real geschrumpfter und einer theoretisch vollständig verdichteten Schicht.

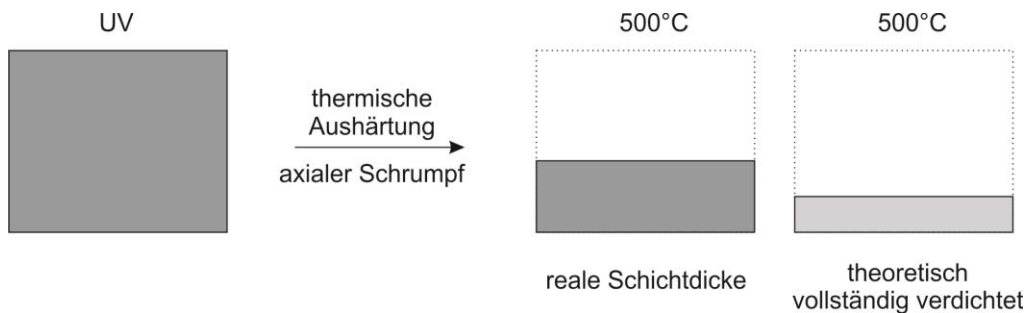


Abbildung 46: Vergleich Schrumpfprozess einer theoretisch vollständig verdichteten hybridpolymeren Schicht mit dem real gemessenen Schichtdickenverlust nach thermischer Aushärtung bei 500°C

Die Abweichung des realen Schrumpfes und des maximalen theoretischen Schrumpfes um 3 % gibt einen Hinweis auf eine poröse Mikrostruktur [Boc07, Bri90, Wrio1]. Durch Bildung der Differenz zwischen dem realen Würfelvolumen und dem Volumen des theoretisch vollständig verdichteten Würfels ergibt sich eine theoretische Porosität von 12 %, die mit der via ellipsometrischer Porosimetrie gemessenen Porosität von 13 % übereinstimmt. Die Ausbildung der porösen Mikrostruktur führt folglich zu einer teilweisen Kompensation des auftretenden Schichtschumpfes.

Somit konnten die Ergebnisse hinsichtlich des Verdichtungsverhaltens und der resultierenden Mikrostruktur durch die theoretische Betrachtung bestätigt werden.

5.2.3.3 Einfluss chemischer Syntheseparameter auf die Verdichtung und Mikrostruktur des hybridpolymeren Binders

5.2.3.3.1 Einbau von anorganischen SiO₂-Partikeln

Während des thermisch induzierten Verdichtungsprozesses kommt es zu einem Schrumpf des Schichtmaterials von 76 % (vgl. Kapitel 5.2.3.3.1). Da die Schicht in der weiteren Anwendung strukturiert werden soll, ist ein hoher Schichtschumpf von Nachteil, da keine kritischen Schichtdicken > 800 nm erreicht werden könnten. Weiterhin kann angenommen werden, dass das ursprüngliche Aspektverhältnis der übertragenen Masterstruktur in einem deutlichen Umfang verringert wird. Daher lag die Zielsetzung der vorliegenden Arbeit zunächst im Erreichen von kritischen Schichtdicken > 5 µm, um Strukturiefen > 2 µm abprägen zu können. Um dieses Ziel zu erreichen, sollten u.a. die auftretende Schrumpfschpannung während der Zersetzung der Organik reduziert und die innere Kohärenz der Schicht erhöht werden. Weiterhin lag die Zielsetzung im Erhalt der Formtreue der übertragenen Struktur im Vergleich zum Original nach thermischer Härtung bei 500 °C/1 h. Dies sollte durch Reduzierung des Schrumpfteils erreicht werden, indem der organische Anteil verringert wurde.

Der Lösungsansatz für die geforderten Materialeigenschaften lag im Einbau von anorganischen SiO₂-Nanopartikeln in die hybridpolymere Bindermatrix und die Beeinflussung der inneren Kohärenz der Schichten durch die Wahl geeigneter Partikelmorphologie. Insgesamt wurden zwei Lösungsansätze verfolgt: Zum einen kamen SiO₂-Partikel mit einer kugelförmigen (k) Partikelmorphologie, zum anderen SiO₂-Partikel mit einer verzweigten (v) Partikelmorphologie zum Einsatz. Die gewonnenen Erkenntnisse werden in den nachfolgenden Kapiteln im Detail diskutiert.

Zur Herstellung des partikelgefüllten Tauchbeschichtungslacks wurde das Standardbindersystem GTM410_0,4 mit einer kolloiddispersen SiO₂-Partikeldispersion (kugelförmige Partikelmorphologie) in Isopropanol versetzt, so dass der Partikelanteil 40 mass% bezogen auf das Gesamtsystem betrug. Der Startergehalt lag bei 1,0 mass% einer 37,5 %-igen Irgacure 250-Lösung in Isopropanol. Der partikelmodifizierte Tauchbeschichtungslack (TBL) wird im Folgenden mit TBL410_0,4_40%k bezeichnet. Dabei weist die Bezeichnung GTM410_0,4 auf den verwendeten Binder hin und steht für das Verhältnis von GPTES : TEOS : MTEOS von 4 : 1 : 0, der ROR-Wert liegt bei 0,4. Das Kürzel „k“ bezeichnet die kugelförmige Morphologie der SiO₂-Partikel, die Prozentangabe den Massenanteil an SiO₂-Partikel bezogen auf das Gesamtsystem.

Um den Einfluss der kugelförmigen SiO₂-Partikel auf die thermisch induzierte Verdichtung der hybridpolymeren Sol-Gel-Schichten zu ermitteln, wurden die Partikel zunächst hinsichtlich ihrer Morphologie als „reine Partikel“ charakterisiert. Die Bestimmung des Partikeldurchmes-

sers erfolgte sowohl über DLS-Messungen (dynamische Lichtstreuung), als auch mittels TEM-Aufnahmen bzw. Stickstoffsorptionsmessung. Die Ergebnisse sind in Abbildung 47 dargestellt und werden anschließend ausgeführt.

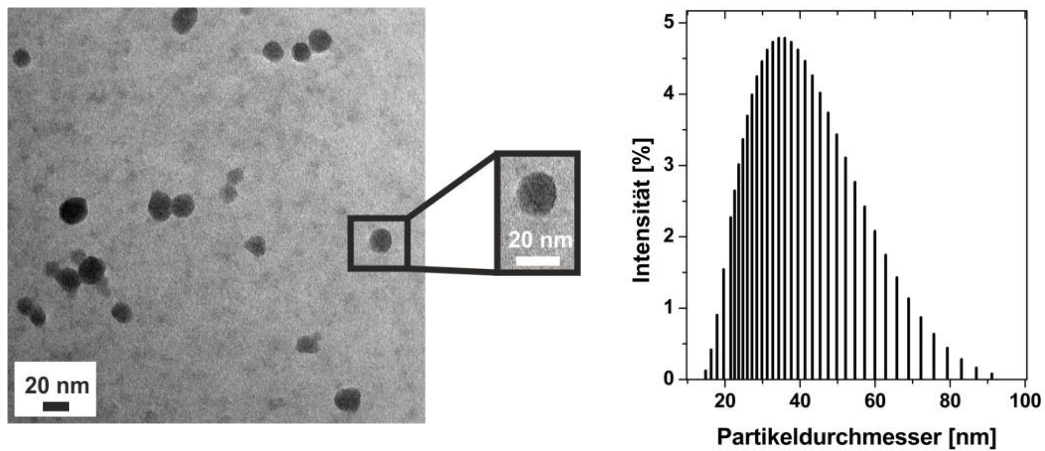


Abbildung 47: TEM-Aufnahme (links) kugelförmiger SiO_2 -Partikel mit einem Partikeldurchmesser von 15 nm; Partikelgrößenverteilung bestimmt durch DSL-Messung (rechts)

Die TEM-Aufnahme zeigt sphärische SiO_2 -Partikel mit einem Durchmesser von 15 nm. Mittels DLS-Messung wird ein Partikelgrößendurchmesser von 36 nm bestimmt. Dieser setzt sich aus der eigentlichen Partikelgröße und dem hydrodynamischen Radius (Solvathülle) zusammen [Atko6]. Der hydrodynamische Radius kann bei kleinen Partikeln in einem Bereich der Größe des eigentlichen Partikelradius liegen, weshalb die DLS-Messungen im Rahmen des systematischen Fehlers mit den Ergebnissen der TEM-Untersuchungen übereinstimmen. Die Partikelverteilung deutet allerdings auf keine monodisperse Verteilung der kugelförmigen SiO_2 -Partikel hin. Aus Stickstoffsorptionsmessungen kann die Porosität der kugelförmigen SiO_2 -Partikel zu 32 % berechnet werden; die Skelettdichte wurde zu $2,16 \text{ g/cm}^3$ bestimmt.

Nach Einarbeitung der kugelförmigen SiO_2 -Partikel in die hybridpolymere Bindermatrix wurde zunächst der partikelmodifizierte Tauchbeschichtungslack TBL410_0,4_40%k als flüssige Vorstufe im Vergleich zum hybridpolymeren Binder GTM410_0,4 anhand von ^{29}Si -NMR- und Viskositätsmessungen bzw. Bestimmung der Topfzeit untersucht. Die Bestimmung des anorganischen Vernetzungsgrades des partikelmodifizierten Systems TBL410_0,4_40%k durch ^{29}Si -NMR-spektroskopische Untersuchungen war aufgrund der hohen Q_4 -Gruppenintensität resultierend aus den kugelförmigen SiO_2 -Partikeln und der Überlagerung der einzelnen Resonanzlinien nicht möglich. Daher wurde der Einfluss der Partikelmodifikation auf die anorganische Netzwerkbildung anhand von Viskositätsmessung und Untersuchung der Topfzeit bestimmt. Abbildung 48 zeigt den Viskositätsverlauf des hybridpolymeren Binders GTM410 (links) im

Vergleich zum partikelmodifizierten System TBL410_40%k (rechts) in Abhängigkeit des ROR-Wertes.

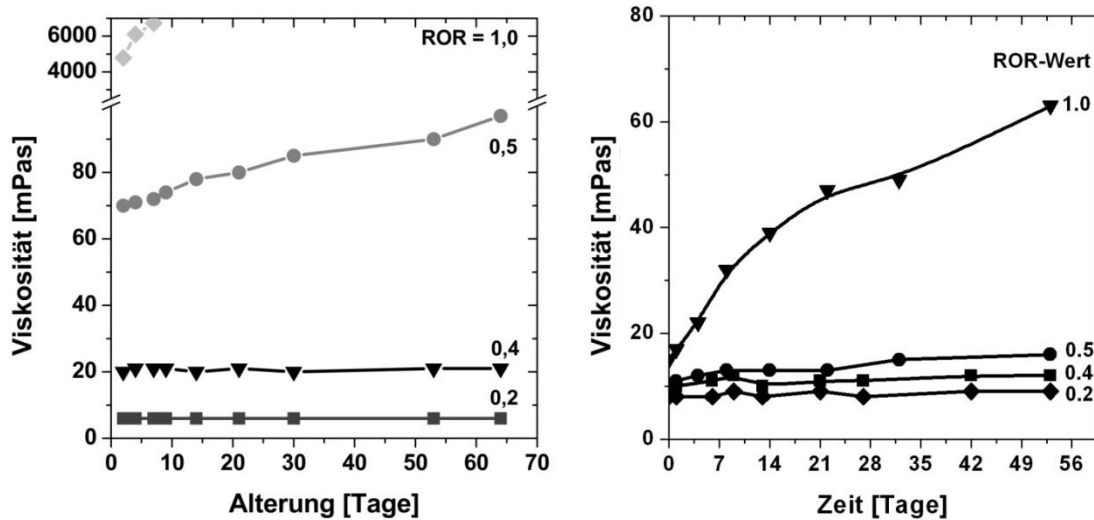


Abbildung 48: Viskositätsverlauf des hybridpolymeren Binders GTM410_0,4 (links) und des partikelmodifizierten Tauchbeschichtungslacksystems TBL410_0,4_40%k (rechts) in Abhängigkeit des ROR-Wertes

Der Viskositätsverlauf des hybridpolymeren Binders GTM410_0,4 (Abbildung 48, links) zeigt bei einem ROR-Wert von 0,2 und 0,4 einen konstanten Verlauf über einen Zeitraum von 65 Tagen. Insgesamt liegt die Viskosität bei 7 mPas (ROR-Wert = 0,2) bzw. 20 mPas (ROR-Wert = 0,4). Ab einem ROR-Wert von 0,5 steigt die Anfangsviskosität auf 70 mPas an und erhöht sich innerhalb des Untersuchungszeitraums auf ca. 100 mPas aufgrund der fortgeschrittenen Hydrolyse- und Kondensationsreaktion des anorganischen Netzwerkes (vgl. Kapitel 5.1.3.2). Bei einem ROR-Wert von 1,0 wird die Viskosität zu > 4000 mPas bestimmt. Die partikelmodifizierten Tauchbeschichtungslacksysteme TBL410_0,4_40%k zeigen dagegen in einem Bereich der ROR-Werte von 0,2 bis 0,5 während des gesamten Untersuchungszeitraums einen konstanten Viskositätsverlauf. Die Viskositätswerte liegen zwischen 7 – 10 mPas. Mit einem ROR-Wert von 1,0 steigt die Viskosität bereits nach 5 Tagen kontinuierlich auf ca. 70 mPas an. Insgesamt liegt die Viskosität eines partikelmodifizierten Systems unterhalb der Viskosität des hybridpolymeren Binders und es werden somit höhere Topfzeiten erreicht. Aufgrund des Lösungsmittelgehalts von 70 mass% wird die fortschreitende Hydrolyse- und Kondensationsreaktion des anorganischen Netzwerkes verlangsamt und höhere Topfzeiten der partikelmodifizierten Tauchbeschichtungslacke erreicht. Die Ergebnisse bestätigen den Einfluss des Lösungsmittelgehalts auf die anorganische Netzwerkbildung (vgl. Kapitel 5.1.3.3).

Trotz des konstanten Viskositätsverlaufs des Tauchbeschichtungslacks mit einem ROR-Wert von 0,5 wird das System mit einem ROR-Wert von 0,4 als Standard festgelegt, da bereits der hybridpolymere Binder eine deutlich höhere Topfzeit aufweist (vgl. Kapitel 5.1.3.1).

Im nächsten Schritt wurde der Einfluss der Partikelmodifikation auf das Verdichtungsverhalten und die resultierende Mikrostruktur des System TBL410_0,4_40%k untersucht. Hierzu wurden zunächst DSC/TG-Messungen durchgeführt. Abbildung 49 zeigt den Wärmefluss (DSC) und den Massenverlust (TG) des partikelfreien Systems TBL410_0,4 im Vergleich zum partikelmodifizierten System TBL410_0,4_40%k in Abhängigkeit der Temperatur.

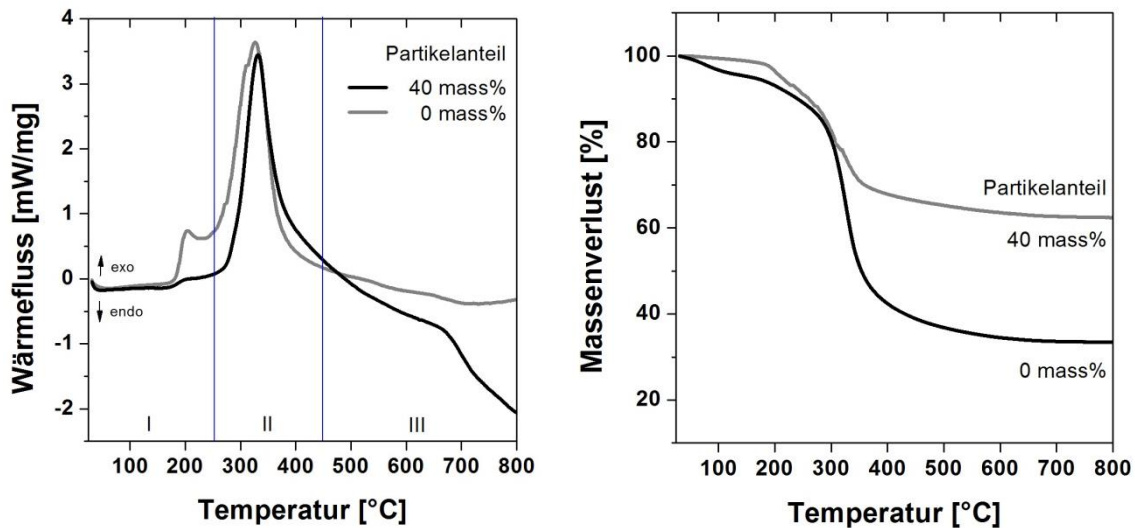


Abbildung 49: Vergleich des Wärmeflusses (links) und des Massenverlustes (rechts) aus DSC/TG-Messungen des partikelfreien Systems TBL410_0,4 und des partikelmodifizierten Systems TBL410_0,4_40%k

Insgesamt zeigen beide Systeme einen sehr ähnlichen Kurvenverlauf, der sich sowohl für den Wärmefluss (Abbildung 49, links) als auch für den Massenverlust (Abbildung 49, rechts) in drei Bereiche unterteilen lässt. Im ersten Bereich findet bis 250 °C sowohl eine endotherme als auch eine exotherme Reaktion statt, die auf die Desorption des durch Physisorption (100 °C) gebundenen Wassers, die Nachkondensation des anorganischen und Nachvernetzung des organischen Netzwerkes (170 °C – 230 °C) und auf die Zersetzung der Epoxyfunktionalitäten (ab 230 °C) zurückzuführen sind. Die Nachvernetzung des anorganischen Kondensationsgrades wird durch das gekoppelte Massenspektrum in Form der Abspaltung von Alkoholatgruppen bestätigt. Zwischen 250 °C und 450 °C erfolgt die Zersetzung der organischen Bestandteile in einer exothermen Reaktion mit einem Maximum bei ca. 320 °C. Ab 450 °C findet die Verdichtung des Materials statt. Der geringe, fortschreitende Massenverlust resultiert aus der vorgelagerten exothermen Reaktion aufgrund der Zersetzung der organischen Bestandteile.

Der deutlichste Unterschied der beiden Systeme liegt im Massenverlust, der für das partikelfreie System zu 67 % und für das partikelmodifizierte System zu 38 % bestimmt wurde. Dieser setzt sich zum einen aus 2 % Massenverlust aufgrund der Desorption des gebundenen Wassers, 2 % Massenverlust aufgrund der Nachkondensation des Netzwerkes und 4 % Massenverlust aufgrund der Zersetzung der Epoxyfunktionalitäten zusammen. Zum anderen liegt der größte

Massenverlust zwischen 250 °C und 450 °C, der beim partikelfreien System 56 %, beim partikelmodifizierten System 30 % entspricht.

Die Ergebnisse zeigen eine Reduzierung des Massenverlustes während der thermischen Härtung durch den Einbau von anorganischen SiO₂-Partikeln. Gleichzeitig ändert sich das Reaktionsverhalten der beiden Systeme in Abhängigkeit der Partikelmodifikation nicht. Folglich haben die anorganischen SiO₂-Partikel vorrangig einen Einfluss auf das Schrumpfverhalten des Materials, aber nicht auf die Zersetzungsreaktion der Organik.

Zur weiteren Untersuchung des Verdichtungsverhaltens in Abhängigkeit der Partikelmodifikation wurde die Skelettdichte via He-Pyknometriemessungen nach thermischer Härtung bei 200 °C, 300 °C, 400 °C und 500 °C bestimmt. Abbildung 50 zeigt den Verlauf der Skelettdichte des partikelfreien Tauchbeschichtungslacks TBL410_0,4 im Vergleich zum partikelmodifizierten System TBL410_0,4_40%k.

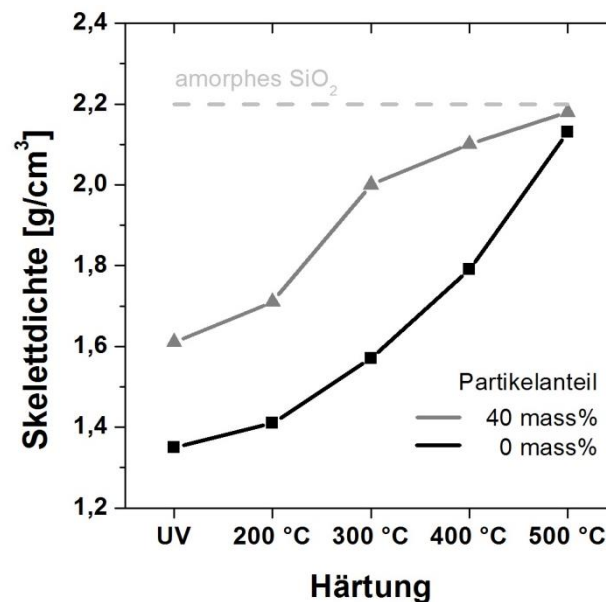


Abbildung 50: Skelettdichte des partikelfreien Tauchbeschichtungslacks TBL410_0,4 und des partikelmodifizierten Systems TBL410_0,4_40%k nach UV-Härtung bzw. thermischer Härtung bei 200 °C, 300 °C, 400 °C, 500 °C/1 h aus He-Pyknometriemessungen

Bei beiden Systemen steigt die Skelettdichte mit steigender thermischer Härtungstemperatur an und nähert sich nach 500 °C/1 h dem Wert der Skelettdichte von amorphem SiO₂ (2,2 g/cm³, [Har95, Pet82]). Tendenziell weist das partikelfreie System TBL410_0,4 eine geringere Skelettdichte als der partikelmodifizierte Tauchbeschichtungslack TBL410_0,4_40%k auf, was auf den höheren organischen Anteil im System zurückzuführen ist. Aufgrund des höheren anorganischen Anteils weist das partikelmodifizierte System zu Beginn bereits eine höhere Skelettdichte

te auf. Folglich findet während der thermischen Härtung beim partikelfreien System eine stärkere Verdichtung als beim partikelmodifizierten System statt. Nach thermischer Härtung bei 500 °C/1 h wird die Skelettdichte des Systems TBL410_0,4 zu 2,13 g/cm³ und des Systems TBL410_0,4_40%k zu 2,17 g/cm³ bestimmt.

Der Einfluss der Partikelmodifikation auf die Mikrostruktur des Materials wurde anhand von ellipsometrischen Porosimetriemessungen untersucht. Abbildung 51 zeigt die Adsorptions- und Desorptionsisotherme zur Bestimmung der Porosität (a) und den Verlauf der Porenradien bzw. der Porendurchmesser des partikelmodifizierten Systems TBL410_0,4_40%k (b) und des partikelfreien Systems TBL410_0,4 (c).

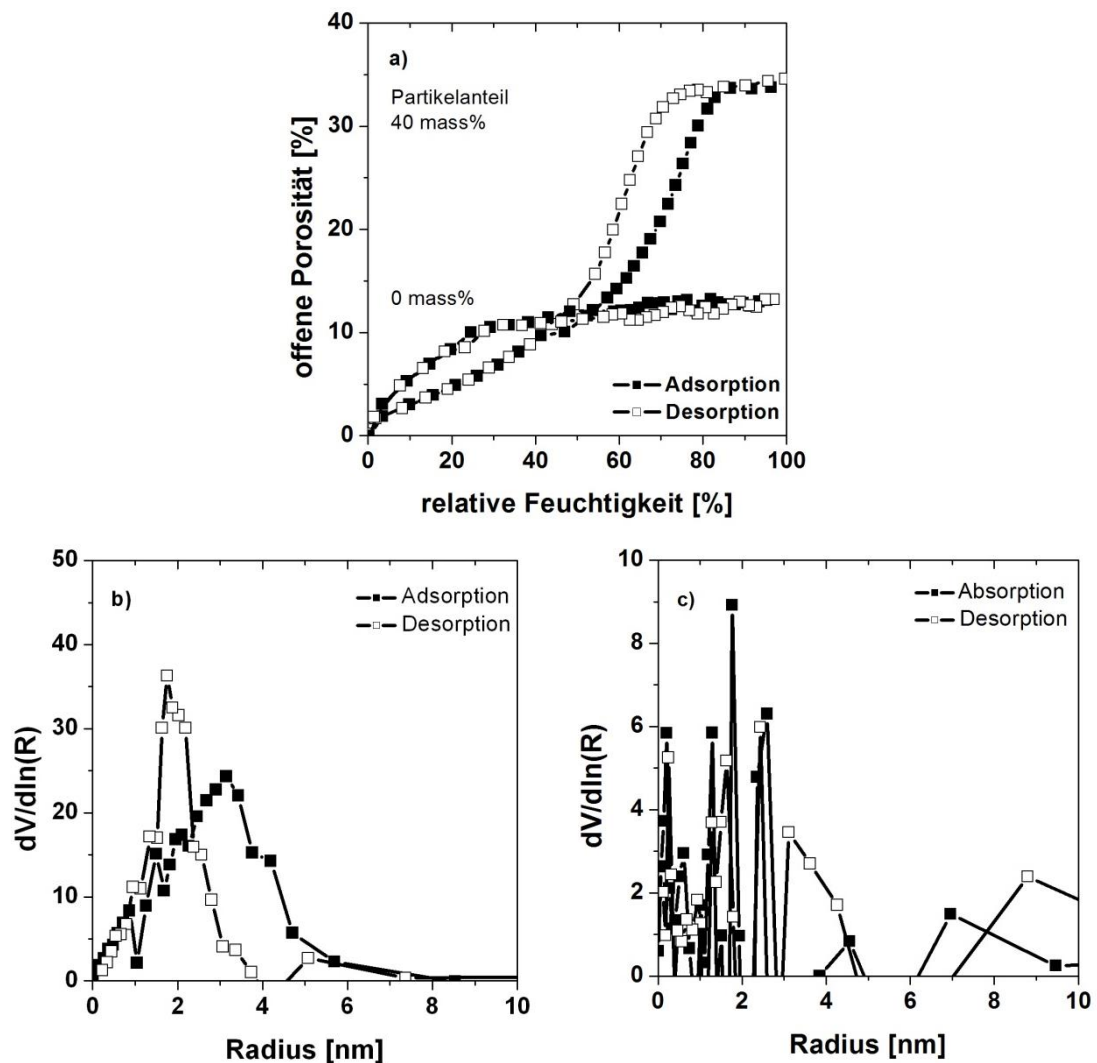


Abbildung 51: Ergebnisse der ellipsometrischen Porosimetriemessung des partikelfreien Systems TBL410_0,4 und des partikelmodifizierten Systems TBL410_0,4_40%k nach thermischer Härtung bei 500 °C/1 h: (a) Adsorptions- und Desorptionsisotherme; Porenradienverteilung des partikelmodifizierten (b) und des partikelfreien (c) Tauchbeschichtungslacks

Anhand der Adsorptions- und Desorptionsisotherme (Abbildung 51 a) wird die Porosität des partikelfreien Systems nach thermischer Härtung bei 500 °C/1 h zu 13 % und des partikelmodifizierten Systems (Abbildung 51 a) zu 35 % bestimmt. Während der Isothermenverlauf des partikelfreien Systems einer nach IUPAC klassifizierten Isotherme des Typs I entspricht und charakteristisch für mikroporöse Materialien ist, zeigt das partikelmodifizierte System eine für mesoporöse Materialien charakteristische Isotherme des Typs IV. Die mesoporöse Mikrostruktur resultiert zum überwiegenden Anteil aus den kugelförmigen SiO₂-Partikeln, die aufgrund ihrer Anordnung in der Schicht Partikelzwischenräume (Poren) mit einer Größe von 3,7 nm aufweisen. Die Bindermatrix liefert dagegen mit der mikroporösen Struktur nur einen geringen Beitrag zur Gesamtporosität. Die Form der Hysterese entsteht aufgrund der unterschiedlichen Kondensationsgeometrien während der Adsorption und Desorption des Wassers in den Poren, die zu unterschiedlichen Porenradien des partikelmodifizierten Systems führen (siehe b, c). Die Porenradienverteilung des partikelmodifizierten Systems (Abbildung 51 b) weist im Maximum des Adsorptionsastes auf die am häufigsten vertretenen Porenradien hin (3,2 nm). Das Maximum der Desorptionskurve ist ein Maß für die am häufigsten vertretene Größe der Porenöffnungen (2,0 nm). Vergleicht man die Porenradien mit den Porenöffnungen kann davon ausgegangen werden, dass es sich bei den Poren um sogenannte Flaschenhalsporen des partikelmodifizierten Systems handelt [Sin85, Boj05]. Die Porenradienverteilung des partikelfreien Systems zeigt dagegen eine sehr unregelmäßige Verteilung in einem Bereich < 2 nm, die den Mikroporen entspricht (Abbildung 51 c).

Anhand der ellipsometrischen Porosimetriemessungen können auch Aussagen hinsichtlich der Flexibilität des Schichtmaterials getroffen werden. Abbildung 52 zeigt den Vergleich der Schichtdickendesorptionsisothermen des partikelfreien Tauchbeschichtungslacksystems TBL410_0,4 (Partikelanteil = 0 mass%) und des partikelmodifizierten Systems TBL410_0,4_40%k (Partikelanteil = 40 mass%).

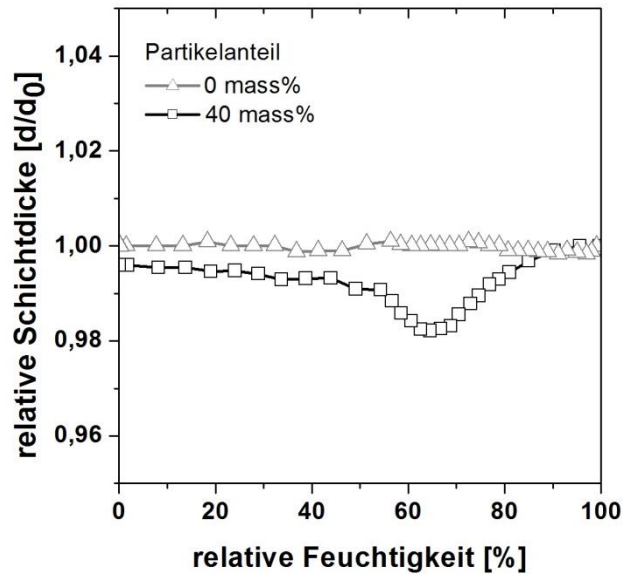


Abbildung 52: Vergleich der Schichtdickendesorptionsisotherme aus der ellipsometrischen Porosimetriemessung für das partikelfreie System TBL410_0,4 und das partikelmodifizierte System TBL410_0,4_40t%k

Im Vergleich zum partikelfreien Tauchbeschichtungslacksystem zeigt das partikelmodifizierte System in einem Bereich der relativen Feuchtigkeit von 40 % bis 90 % eine deutliche Abnahme der Schichtdicke. Während der Adsorption von Wasser in den Poren bilden sich Flüssigkeitsmenisken aus, die aufgrund von Kapillarkräften zu Zugspannungen führen und eine Kontraktion der Schicht hervorrufen. Sind die Poren vollständig gefüllt, reexpandieren die Schichten wieder („spring-back Effekt“). Während der Desorption laufen die gleichen Mechanismen in umgekehrter Reihenfolge ab. Die Schichtkontraktion während der Adsorption und Desorption lässt auf eine erhöhte Flexibilität der partikelmodifizierten Schicht im Vergleich zur partikelfreien Matrix schließen und sich auf die vorhandene Porosität des Schichtmaterials zurückführen. Eine erhöhte Flexibilität lässt sich mit einem geringeren E-Modul einer Schicht gleichsetzen [Ewa86, Kau88, Hul96].

Um den Mechanismus der Porenbildung eines partikelmodifizierten Systems besser verstehen zu können, wurde die Verdichtung der Schichten in Abhängigkeit der thermischen Aushärtung bei 200 °C, 300 °C, 400 °C und 500 °C anhand von ellipsometrischen Porosimetriemessungen untersucht und mit der resultierenden Mikrostruktur korreliert. Abbildung 53 zeigt die erhaltenen Hysteresen (links) in Korrelation der entsprechenden Porositäten (rechts) in Abhängigkeit der thermischen Härtung bei 200 °C, 300 °C, 400 °C und 500 °C/1 h. Weiterhin ist der Vergleich des Porositätsverlaufs des partikelmodifizierten mit dem partikelfreien System dargestellt (Abbildung 53, rechts).

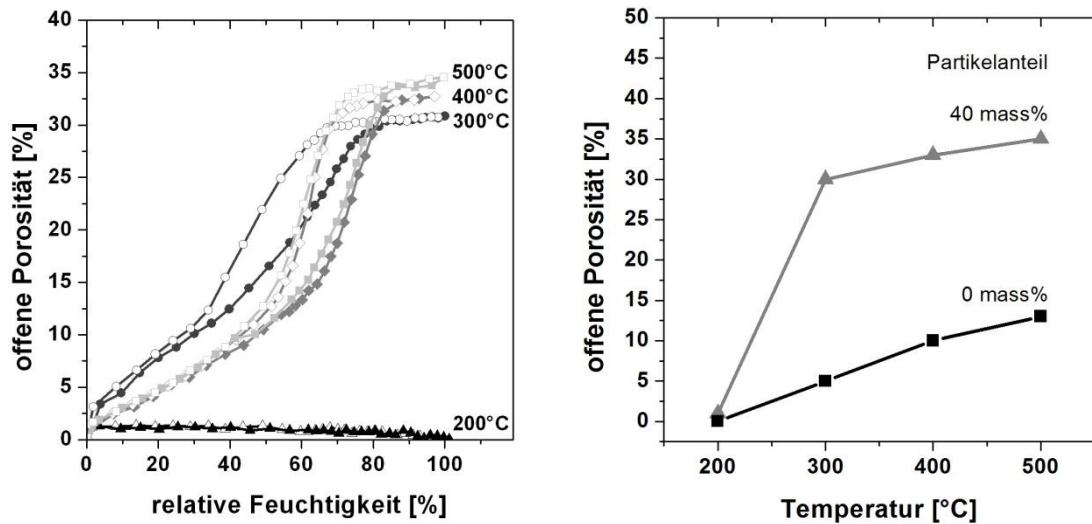


Abbildung 53: Vergleich der Adsorptions- und Desorptionsisothermen des partikelmodifizierten Systems TBL410_0,4_40%k in Abhängigkeit der thermischen Aushärtungstemperatur (links); Porositätsverlauf des partikelmodifizierten Systems TBL410_0,4_40%k im Vergleich zum partikelfreien System in Abhängigkeit der thermischen Aushärtung (rechts)

Bei 200 °C kann ein konstanter Verlauf der Adsorptions- und Desorptionsisothermen festgestellt werden. Bei dieser Temperatur liegt noch keine poröse Mikrostruktur des partikelmodifizierten Systems vor, da die Zersetzung der Organik noch nicht eingesetzt hat. Die Hohlräume zwischen den kugelförmigen SiO₂-Partikeln sind voraussichtlich mit Bindermaterial gefüllt, so dass ein dichtes Kompositmaterial entsteht. Die gemessenen Adsorptions- und Desorptionsisothermen der Aushärtungstemperaturen von 300 °C bis 500 °C zeigen dagegen einen Hysteresenverlauf, der der Kapillarkondensation in den Mesoporen entspricht. Mit steigender Aushärtungstemperatur verschiebt sich die Hysterese in Richtung hoher relativer Feuchtigkeit, was auf größere Poren im System schließen lässt. Die Porenradien steigen von 2,9 nm nach einer thermischen Härtung bei 300 °C um ca. 10 % auf 3,2 nm nach thermischer Härtung bei 500 °C an. Der Verlauf der Porosität bestätigt die Ergebnisse aus der Betrachtung der Hysterese. Während bei 200 °C noch keine Porosität nachgewiesen werden kann, steigt diese ab 300 °C auf 30 %, erhöht sich bei 400 °C auf 33 % und erreicht bei 500 °C einen Wert von 35 %. Die Bildung einer porösen Mikrostruktur geht folglich mit der Zersetzung der organischen Bestandteile einher. Durch die Zersetzung der Organik bilden sich Porenkanäle, die die Mesoporen der kugelförmigen SiO₂-Partikel zugänglich machen und die Physisorption des Wassers innerhalb der Poren erlaubt. Der Vergleich mit dem partikelfreien System zeigt insgesamt eine deutlich geringere Porosität über den gesamten Temperaturbereich. Mit der Zersetzung der organischen Bestandteile > 200 °C entsteht auch hier die poröse Mikrostruktur.

Die experimentell bestimmten Ergebnisse zur Ausbildung der porösen Mikrostruktur des partikelmodifizierten Systems in Abhängigkeit der thermischen Aushärtung konnten durch eine theoretische Berechnung bestätigt werden. Dieser Berechnung liegen die Ergebnisse aus den Stickstoffsorptionsmessungen und der He-Pyknometrie zugrunde.

Aus den Stickstoffsorptionsmessungen ergibt sich für den gesamten Temperaturbereich ein Porenradius von 4 nm, das Porenvolumen liegt bei durchschnittlich $0,23 \text{ cm}^3/\text{g}$. Die UV-gehärtete Schicht weist eine für hybridpolymere Materialien charakteristische Skelettdichte von $1,61 \text{ g/cm}^3$ auf und steigt mit Zunahme der thermischen Aushärtungstemperatur auf $2,17 \text{ g/cm}^3$ nach einer thermischen Härtung bei $500 \text{ °C}/1 \text{ h}$ an. Aus den Ergebnissen errechnet sich eine Porosität von 30 % nach thermischer Härtung bei 300 °C , die auf 33 % nach 400 °C bzw. auf 34 % nach 500 °C thermischer Härtung ansteigt. Die berechneten Werte stimmen mit den durch ellipsometrische Porosimetrie experimentell ermittelten Werten der Porosität überein.

Aus den Ergebnissen kann ein Modell für die mesoporöse Mikrostruktur des partikelmodifizierten Systems aufgestellt werden. In Abbildung 54 ist eine REM-Aufnahme (links) des partikelmodifizierten Systems TBL410_0,4_40%k und eine schematische Darstellung der Mikrostruktur (rechts) gezeigt.

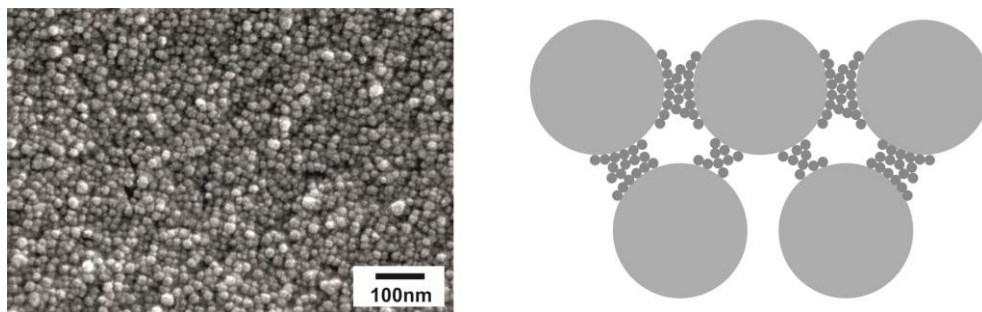


Abbildung 54: REM-Aufnahme des partikelmodifizierten Systems TBL410_0,4_40% als Schicht nach thermischer Aushärtung bei $500 \text{ °C}/1 \text{ h}$ (links), Modell zur Darstellung der Mikrostruktur einer partikelmodifizierten Schicht (rechts; SiO_2 -Partikel hellgrau, partikulärer Binder dunkelgrau)

Die REM-Aufnahme der planaren Schicht zeigt deutlich die partikuläre Struktur des partikelmodifizierten Systems. Die kugelförmigen SiO_2 -Partikel sind in die Bindermatrix eingebettet und weisen Hohlräume zwischen den einzelnen Primärpartikeln auf. Die mesoporöse Struktur mit einem Porenradiendurchmesser von 3,2 nm kann aufgrund der Auflösungsgrenze der Rasterelektronenmikroskopie nicht vermessen werden. Die schematische Darstellung dient daher als Vergrößerung des Schichtgefüges. Die kugelförmigen SiO_2 -Partikel sind durch den hybridpolymeren, selbst partikulären Binder miteinander verknüpft. Die Zwischenräume (weiß darge-

stellt) entsprechen den Mesoporen, bedingt durch die Verknüpfung der Partikel, bzw. den Mikroporen, resultierend aus der Zersetzung der organischen Bestandteile des Binders.

Um den Einfluss des veränderten Verdichtungsverhaltens und der daraus resultierenden porösen Mikrostruktur aufgrund der Partikelmodifikation auf makroskopischer Ebene beurteilen zu können, wurden Schrumpfungsforschungen an planaren Schichten durchgeführt. Abbildung 55 zeigt den Verlauf der relativen Schichtdicke in Abhängigkeit der thermischen Aushärtung des partikelfreien Tauchbeschichtungslacksystems TBL410_0,4 und des partikelmodifizierten Lacksystems TBL410_0,4_40%k. Weiterhin sind die Werte der relativen Schichtdicke der jeweiligen theoretisch vollständig verdichteten Schichten dargestellt.

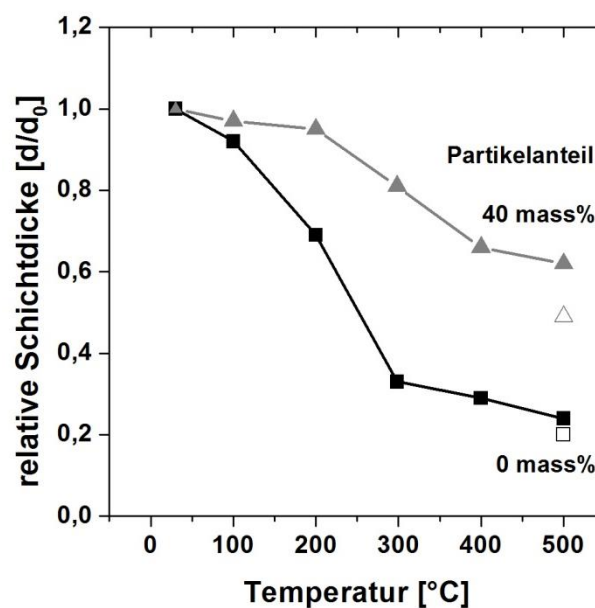


Abbildung 55: Vergleich des Verlaufs der relativen Schichtdicke d/d_0 des partikelfreien Tauchbeschichtungslacksystems TBL410_0,4 und des partikelmodifizierten Systems TBL410_0,4_40%k in Abhängigkeit der thermischen Härtungstemperatur; Vergleich mit der relativen Schichtdicke einer theoretisch vollständig verdichteten Schicht (Δ , \square)

Der Einbau der kugelförmigen SiO_2 -Partikel in die hybridpolymere Bindermatrix erhöht die relative Schichtdicke von 24 % (Partikelanteil 0 %) auf 62 % (Partikelanteil 40 %) nach thermischer Aushärtung bei 500 °C/1 h und reduziert folglich den Schichtschumpf von 76 % auf 38 %. Während das partikelfreie System bis 200 °C aufgrund der Nachkondensation und der beginnenden Zersetzung der organischen Funktionalitäten einen Volumenschumpf von ca. 30 % zeigt, weist das partikelmodifizierte System bis 200 °C einen Volumenschumpf von ca. 4 % auf. Während der thermischen Härtung sind die Partikel gegeneinander beweglich und können sich untereinander dicht packen. Die Verringerung des Schumpfes durch den Einbau von anorganischen SiO_2 -Partikeln in die Bindermatrix ist zum einen auf den geringeren orga-

nischen Anteil im Gesamtsystem zurückzuführen. Zum anderen wird aufgrund der mesoporösen Mikrostruktur der auftretende Schrumpfung minimiert, was durch den Vergleich mit der relativen Schichtdicke einer theoretisch vollständig verdichteten Schicht bestätigt wird. Der Schrumpfung nach theoretischer vollständiger Verdichtung des partikelmodifizierten Systems wurde zu 51 %, der Schrumpfung des partikelfreien Systems zu 79 % berechnet.

Da während des Schrumpfungprozesses Zugspannungen innerhalb der Schicht entstehen, wurde im Folgenden die kritische Schichtdicke des partikelmodifizierten Systems im Vergleich zum partikelfreien System untersucht. Abbildung 56 zeigt REM-Aufnahmen der beiden Systeme. Diese zeigen das partikelfreie Tauchbeschichtungslacksystem TBL410_0,4 und das partikelmodifizierte System TBL410_0,4_40%k mit gleicher Schichtdicke von 1,5 µm.

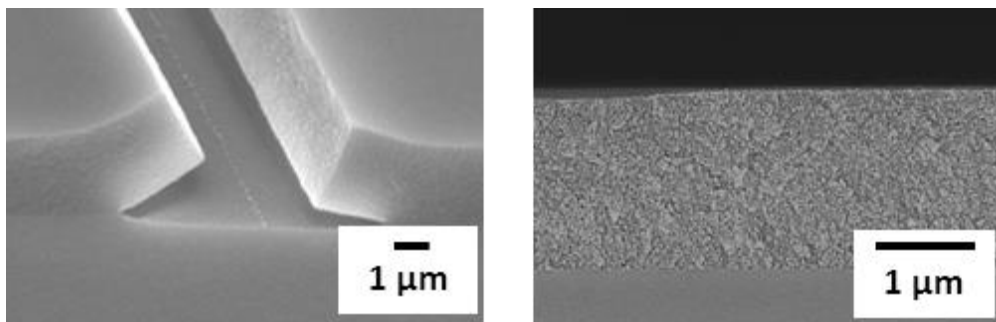


Abbildung 56: REM-Aufnahme des Tauchbeschichtungslacksystems TBL410_0,4 (links) und des partikelmodifizierten Systems TBL410_0,4_40%k (rechts) nach thermischer Aushärtung bei 500 °C/1 h; Schichtdicke: 1,5 µm

Während das partikelfreie System die Ausbildung von Rissen zeigt, weist das partikelmodifizierte System keine Risse auf. Somit kann mit dem partikelmodifizierten System eine kritische Schichtdicke von 1,5 µm erreicht werden. Im Vergleich dazu besitzt das Tauchbeschichtungslacksystem TBL410_0,4 eine kritische Schichtdicke von 800 nm. Die Erhöhung der kritischen Schichtdicke lässt sich auf die Ausbildung der porösen Mikrostruktur zurückführen, die mit einer Kompensation des Schrumpfens einhergeht und folglich die auftretenden Spannungen während der thermischen Härtung bei 500 °C/1 h reduziert.

Durch den Einbau von kugelförmigen SiO₂-Partikeln in eine hybridpolymere Bindermatrix kann der Schrumpfung aufgrund des höheren anorganischen Anteils und des daraus resultierenden geringeren organischen Anteils reduziert werden. Ein verringerter Schrumpfunganteil geht mit der Ausbildung von geringeren Zugspannungen innerhalb der Schicht während der thermischen Härtung einher. Dabei fungieren die anorganischen Partikel als feste Baueinheiten, die sich

während der Trocknung und thermischen Härtung ohne Kondensationsreaktion an der Partikeloberfläche untereinander dicht packen können. Die folgende Pyrolyse bedingt nur noch einen geringen Volumenschrumpf der zuvor nahezu vollständig verdichteten, partikelmodifizierten Schicht. Die auftretenden Spannungen können durch die innere Kohärenz der Schicht ausgeglichen werden und es entstehen keine Risse. Dagegen finden bei dem partikelfreien Tauchbeschichtungslack während der thermischen Härtung Kondensationsreaktionen des anorganischen Netzwerkes statt, die zu einem fest verknüpften, wenig flexiblen Netzwerk und somit zu Spannung im System führen. Während der thermischen Härtung findet ein deutlich größerer Volumenschrumpf statt, der in einer größeren Gesamtspannung und der Bildung von Rissen resultiert. Ein Vergleich der Gesamtspannung einer Schicht des partikelfreien Tauchbeschichtungslacksystems TBL410_0,4 und des partikelmodifizierten Systems mit 40 mass% Partikelanteil zeigt insgesamt eine Reduzierung um 40 %. Während die Gesamtspannung des Tauchbeschichtungslacksystems TBL410_0,4 nach thermischer Härtung bei 500 °C/1 h ca. 250 MPa entspricht, reduziert sich die Spannung durch den Partikeleinbau auf 150 MPa. Gleichzeitig führt der Einbau kugelförmiger SiO₂-Partikel zur Bildung einer mesoporösen Mikrostruktur, die in einer Flexibilität des Gesamtnetzwerkes resultiert (vgl. Abbildung 52). Aus den erhaltenen Ergebnissen kann eine höhere innere Kohärenz (Schichtzusammenhalt) der planaren, partikelmodifizierten Schichten postuliert werden, die zu einer Erhöhung der kritischen Schichtdicke führt.

Diese Annahme wird durch die Gleichung zur Berechnung der kritischen Schichtdicke bestätigt:

$$h_c = \left(\frac{K_{IC}}{\sigma W} \right)^2$$

mit h_c = kritische Schichtdicke, K_{IC} = kritische Spannungsintensitätsfaktor, σ = Zugspannung aufgrund der Zersetzung der Organik und W = allgemeine Funktion (für Sol-Gel-Schichten = 1) [Roe99, Koz00, Koz02]. Dabei gibt der kritische Spannungsintensitätsfaktor K_{IC} den Punkt an, an dem das Spannungsfeld an der Rissspitze bzw. die Bruchfestigkeit des Materials am größten ist und die Rissbildung beginnt. An diesem Punkt ist gleichzeitig die innere Kohärenz der Schicht am größten. Wie bereits die ellipsometrischen Porosimetriemessungen gezeigt haben, weist das partikelmodifizierte System aufgrund der porösen Mikrostruktur eine höhere Flexibilität als Schichtmaterial auf, was mit einem niedrigeren E-Modul einhergeht (vgl. Abbildung 52) [Ewa86]. Zwischen dem E-Modul E und dem kritischen Spannungsintensitätsfaktor K_{IC} besteht eine direkte Proportionalität [Kau88, Hul96]. Allerdings ist der Einfluss des kritischen Spannungsintensitätsfaktors K_{IC} auf die kritische Schichtdicke h_c deutlich geringer als die während der Zersetzung der organischen Bestandteile auftretende Zugspannung σ [Tim87]. Folglich er-

reicht das partikelmodifizierte System aufgrund der geringeren Zugspannung während des Verdichtungsprozesses eine höhere kritische Schichtdicke als das partikelfreie System. Um die kritische Schichtdicke eines Materials effizient zu erhöhen, ist eine Reduzierung der auftretenden Zugspannung während der thermischen Härtung erforderlich.

5.2.3.3.2 Partikelanteil

Im vorherigen Kapitel wurde bereits gezeigt, dass der Schrumpf einer hybridpolymeren Schicht gezielt durch den Einbau von anorganischen SiO_2 -Partikeln um den Faktor 2 reduziert werden kann. Daher soll in diesem Kapitel die Frage geklärt werden, welchen Einfluss der Partikelanteil auf die Verdichtung und die Mikrostruktur der partikelmodifizierten Hybridpolymerschichten hat. Das Tauchbeschichtungslacksystem TBL410_0,4 wurde hierzu mit unterschiedlichen Partikelanteilen variiert (0 mass%, 25 mass%, 40 mass%). Außerdem wurde eine Schicht mit ausschließlich kugelförmigen SiO_2 -Partikeln hergestellt (100 mass%). Um den Einfluss des SiO_2 -Partikelanteils auf die Verdichtung aufzuklären, wurden zunächst DSC/TG-Messungen durchgeführt. Abbildung 57 zeigt den Wärmefluss (links) und den Massenverlust (rechts) in Abhängigkeit des Partikelanteils.

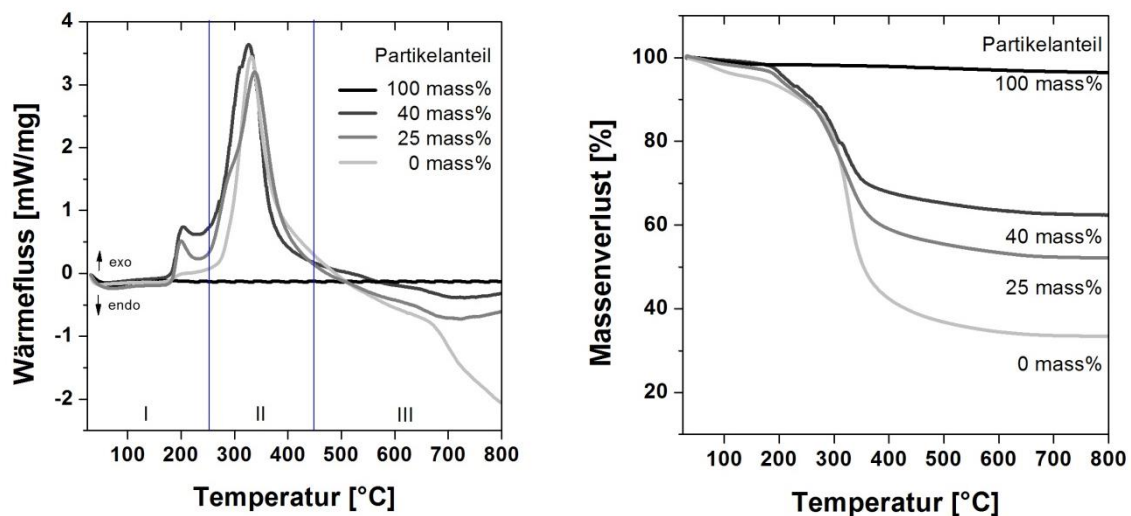


Abbildung 57: DSC/TG-Messungen des Tauchbeschichtungslacksystems TBL410_0,4 in Abhängigkeit des Partikelanteils (0 mass%, 25 mass%, 40 mass%, 100 mass%); links: Wärmefluss, rechts: Massenverlust

Der Wärmefluss zeigt für die untersuchten Partikelanteile einen vergleichbaren Kurvenverlauf. Daher kann angenommen werden, dass die Zersetzungsreaktion der organischen Bestandteile nicht vom Partikelanteil beeinflusst wird. Der Partikelanteil hat ausschließlich einen Einfluss auf den Massenverlust. Dieser nimmt mit zunehmendem Partikelanteil von 67 % für das par-

tikelfreie System auf 47 %, bei einem Partikelanteil von 25 mass% bzw. auf 38 % bei einem Partikelanteil von 40 mass% ab. Das reine Partikelsystem (100 mass%) zeigt einen Massenverlust von ca. 2 %, der auf das durch Physisorption gebundene Wasser zurückzuführen ist und durch das gekoppelte Massenspektrum bestätigt wird. Die Abnahme des Massenverlustes mit steigendem Partikelanteil lässt sich auf den geringeren organischen Anteil im System zurückführen. Dabei gilt: Je höher der anorganische Anteil gewählt wird, desto geringer ist der organische Anteil. Folglich steht weniger Material für die Zersetzungsreaktion zur Verfügung. Die aus den DSC/TG-Messungen erhaltenen Daten konnten durch Bestimmung des Oxidgehaltes bestätigt werden.

Der Verdichtungsmechanismus in Abhängigkeit des Partikelanteils wurde weiterhin anhand von He-Pyknometriemessungen untersucht. Abbildung 58 zeigt den Verlauf der Skelettdichte partikelmodifizierter Systeme (Partikelanteil: 0 mass%, 25 mass%, 40 mass%, 100 mass%) nach UV-Härtung bzw. in Abhängigkeit der thermischen Härtung bei 200 °C, 300 °C, 400 °C und 500 °C.

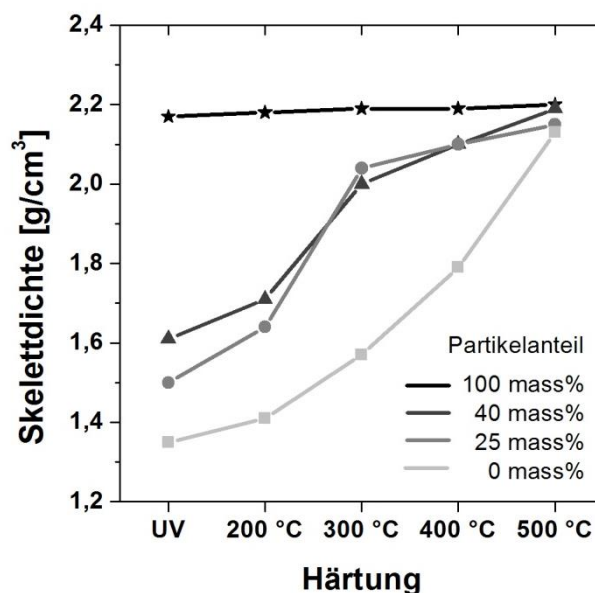


Abbildung 58: Verlauf der Skelettdichte partikelmodifizierter Systeme (Partikelanteil: 0 mass%, 25 mass%, 40 mass%, 100 mass%) in Abhängigkeit der UV- bzw. thermischen Härtung bei 200 °C, 300 °C, 400 °C, 500 °C/1 h

Insgesamt nimmt die Skelettdichte mit zunehmender thermischer Härtung zu. Mit beginnender Zersetzung der organischen Bestandteile > 200 °C verdichten die partikelmodifizierten Systeme und erreichen nach 500 °C nahezu die Skelettdichte von reinem SiO₂, die für amorphes SiO₂ bei 2,2 g/cm³ [Har95, Pet82] liegt. Abweichungen der Skelettdichte von reinem SiO₂ sind auf den vorhandenen Organikanteil im System zurückzuführen. Je geringer der Partikelanteil, desto höher ist der Organikanteil und umso geringer ist die Skelettdichte. Ausschließlich das reine

SiO₂-Partikelsystem zeigt keine Änderung der Skelettdichte in Abhängigkeit der thermischen Härtung. Folglich kann ein gleicher Verdichtungsmechanismus der partikelmodifizierten Systeme angenommen werden, der ausschließlich vom Anteil der Restorganik im System abhängt. Die Verdichtung des partikelfreien Systems läuft im Vergleich zu den partikelmodifizierten Systemen aufgrund des hohen organischen Anteils kinetisch gehemmt ab. Insgesamt liegt die Skelettdichte unterhalb der Skelettdichte der partikelmodifizierten Systeme.

Die Mikrostruktur in Abhängigkeit des Partikelanteils wurde anhand von ellipsometrischen Porosimetriemessungen untersucht. Abbildung 59 zeigt den Verlauf der offenen Porosität nach UV-Härtung bzw. in Abhängigkeit der thermischen Härtung bei 200 °C, 300 °C, 400 °C und 500 °C. Als Partikelanteile wurden 0 mass%, 25 mass%, 40 mass% und 100 mass% gewählt.

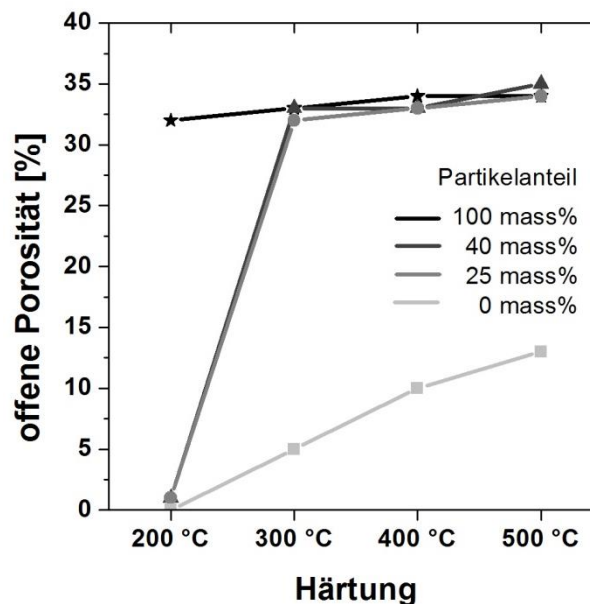


Abbildung 59: Verlauf der offenen Porosität partikelmodifizierter Systeme in Abhängigkeit des Partikelanteils (0 mass%, 25 mass%, 40 mass%, 100 mass%) nach thermischer Härtung bei 200 °C, 300 °C, 400 °C, 500 °C

Insgesamt wird mit dem partikelfreien System eine maximale Porosität von 13 %, mit einem Partikelanteil von 25 mass%, 40 mass% bzw. 100 mass% eine maximale Porosität von ca. 34 % erreicht. Dabei unterscheiden sich die Systeme mit einem Partikelanteil zwischen 25 mass% und 100 mass% in ihrer Gesamtporosität nicht. Der deutlichste Unterschied liegt somit zwischen dem partikelfreien und einem generell partikelmodifizierten System. Diese Annahme konnte durch eine theoretische Berechnung unter Berücksichtigung der Ergebnisse aus Stickstoffsorption und Heliumpyknometrie bestätigt werden. Der Verlauf der offenen Porosität in Abhängigkeit der thermischen Härtung ist für die partikelmodifizierten Systeme untereinander vergleichbar. Mit Zersetzung der organischen Bestandteile bei einer Härtungstemperatur > 200 °C bildet

sich eine poröse Mikrostruktur aus. Ausschließlich das reine Partikelsystem weist bereits bei 200 °C eine Porosität auf, die auf die Packung der Partikel zurückzuführen ist. Die Ausbildung der porösen Mikrostruktur verläuft für das partikelfreie System im Vergleich zu den partikelmodifizierten Systemen aufgrund des hohen organischen Anteils kinetisch gehemmt und ist mit dem Verlauf der Skelettdichte vergleichbar.

Abbildung 60 zeigt den Vergleich der Isothermen der partikelmodifizierten Systeme. Anhand der Isothermen können die partikelmodifizierten Systeme in drei Gruppen eingeteilt werden: a) partikelfreies System, b) partikelmodifiziertes System mit einem Partikelanteil $0 \text{ mass\%} < x < 100 \text{ mass\%}$, c) reines Partikelsystem 100 mass\%

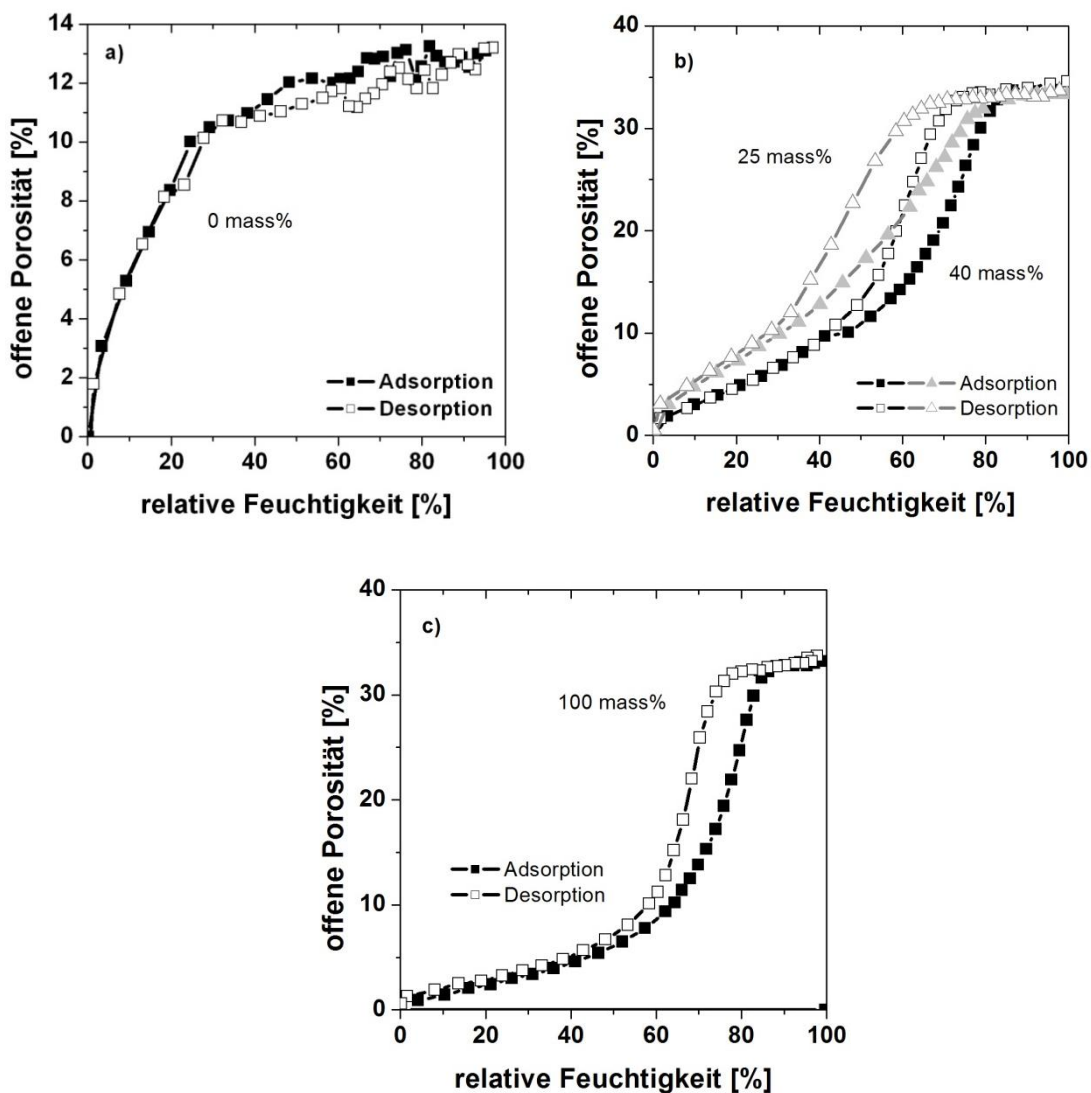


Abbildung 60: Isothermenverlauf partikelmodifizierter Systeme nach thermischer Härtung bei 500 °C/1 h; a) partikelfreies System (Partikelanteil: 0 mass%), b) partikelmodifizierte Systeme (Partikelanteil: 25 mass%, 40 mass%), c) reines Partikelsystem (Partikelanteil: 100 mass%)

Das partikelfreie Tauchbeschichtungslacksystem (a) zeigt eine nach IUPAC-Klassifizierung Isotherme Typ I, die charakteristisch für mikroporöse Materialien ist. Dagegen weisen die partikelmodifizierten Systeme (b) und das reine Partikelsystem (c) eine Isotherme des Typs IV auf, die charakteristisch für mesoporöse Materialien ist. Mit steigendem Partikelanteil lässt sich eine Verschiebung der Hysteresen zu höherer relativer Feuchtigkeit feststellen. Dies deutet auf eine Vergrößerung der Porenradien mit steigendem Partikelanteil hin. Der Verlauf der Isotherme mit einem Partikelanteil von 25 mass% lässt eine breite Porenradienverteilung resultierend aus den Mikroporen des hohen Binderanteils und den Mesoporen der Partikelanordnung vermuten. Steigt der Partikelanteil auf 40 mass%, nimmt der Anteil an Mikroporen aufgrund des geringeren Binderanteils ab, es resultieren überwiegend Mesoporen. Das reine Partikelsystem zeigt einen steileren Anstieg der Adsorptions- und Desorptionsisotherme, der auf ausschließlich Mesoporen schließen lässt.

Vergleicht man die Porenradienverteilung der partikelmodifizierten Systeme, können die Aussagen anhand der Isothermenverläufe bestätigt werden. Abbildung 61 zeigt die Adsorptionsisothermen der Porenradienverteilung des partikelfreien Systems bzw. der partikelmodifizierten Systeme mit einem Partikelanteil von 0 mass%, 25 mass%, 40 mass% und 100 mass%.

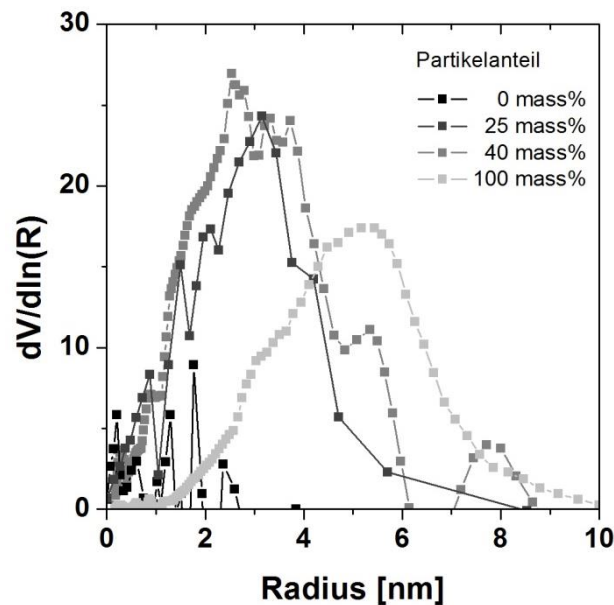


Abbildung 61: Adsorptionsisotherme der Porenradienverteilung partikelmodifizierter Systeme nach thermischer Härtung bei 500 °C/1 h mit einem Partikelanteil von 0 mass%, 25 mass%, 40 mass%, 100 mass%

Anhand der Adsorptionsisotherme der Porenradienverteilung können Aussagen über den Porenradius getroffen werden. Die Porenradien des partikelfreien Systems liegen im Bereich < 2 nm und deuten auf Mikroporen hin. Das System mit einem Partikelanteil von 25 mass% zeigt im Vergleich zu den beiden anderen Systemen eine breite Porenradienverteilung, die auf

das Vorhandensein von Mikro- und Mesoporen hinweist. Steigt der Partikelanteil auf 40 mass% an, erhöht sich der Anteil an Mesoporen, es erfolgt eine Verschiebung der Adsorptionsisotherme nach rechts. Das reine Partikelsystem weist ausschließlich Mesoporen in einem Bereich zwischen 2 – 8 nm auf.

Anhand der ellipsometrischen Porosimetriemessungen konnte die Mikrostruktur der partikelmodifizierten Systeme aufgeklärt werden. Dabei erreichen die untersuchten Systeme eine Gesamtporosität von ca. 34 %. Der Unterschied der partikelmodifizierten Systeme liegt in der Porenform und in der Verteilung von Mikro- und Mesoporen. Je höher der Partikelanteil gewählt wird, desto geringer ist der Anteil an Mikroporen resultierend aus dem geringeren Binderanteil und desto höher ist der Anteil an Mesoporen.

Aus den erhaltenen Ergebnissen kann ein allgemeines Modell für die Mikrostruktur der partikelmodifizierten hybridpolymeren Schichten in Abhängigkeit des Partikelfüllanteils aufgestellt werden (vgl. Abbildung 62).

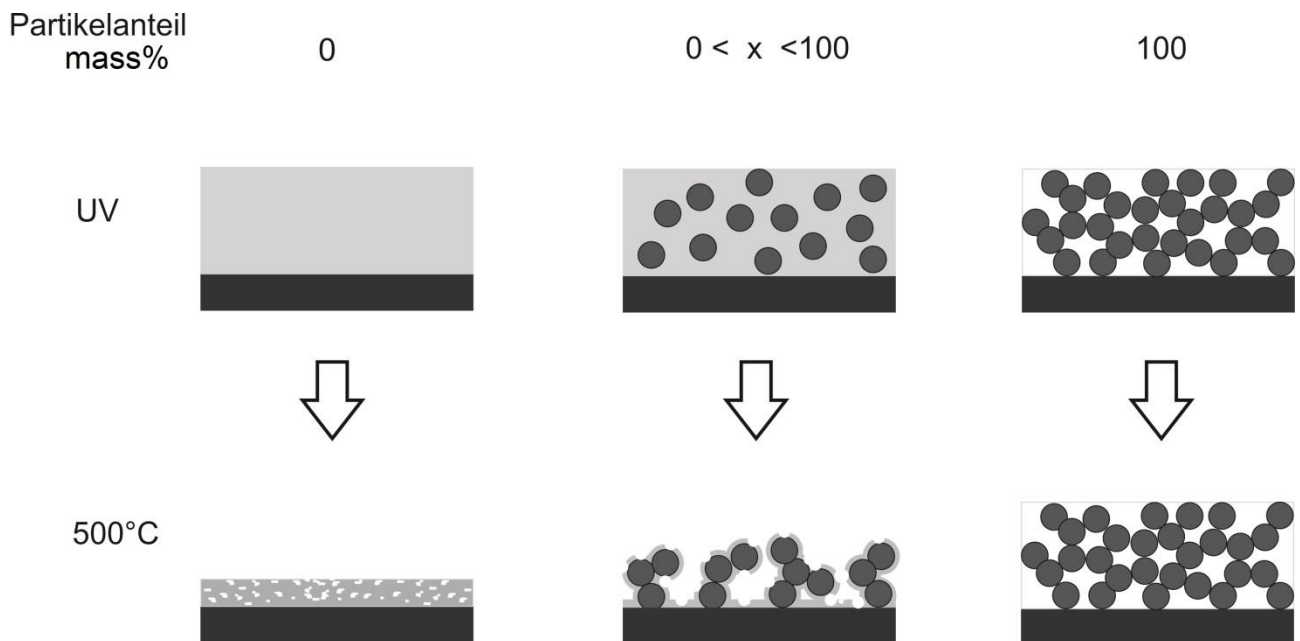


Abbildung 62: allgemeines Schrumpf- und Mikrostrukturmodell von hybridpolymeren Schichten mit variierendem Partikelanteil nach UV-Härtung und thermischer Aushärtung bei 500 °C/1 h

Partikelfreie Tauchbeschichtungslacksysteme zeigen nach thermischer Aushärtung bei 500 °C/1 h aufgrund der Zersetzung der organischen Bestandteile die Ausbildung von Mikroporen (weiß dargestellt). Insgesamt findet ein Schichtschumpf von 76 % statt. Der Einbau von kugelförmigen SiO₂-Partikeln in die hybridpolymere Bindermatrix führt zur Ausbildung einer mesoporösen Mikrostruktur. Diese entsteht überwiegend aufgrund der Partikelzwischenräume. Die Mikroporen, resultierend aus der Bindermatrix, liefern nur einen geringen Beitrag zur Ge-

samtporosität. Der Partikeleinbau reduziert den Schrumpf mit steigendem Partikelanteil bis $< 10\%$. Reine SiO_2 -Partikelschichten weisen keinen Schrumpf auf. Während der thermischen Härtung können sich aufgrund der thermischen Zersetzung der Organik die kugelförmigen SiO_2 -Partikel analog einer dichtesten Kugelpackung anordnen. Die kubisch-hexagonale dichteste Kugelpackung von kugelförmigen SiO_2 -Partikeln besitzt eine Raumerfüllung von 74% und weist eine Porosität von 26% auf. Gerichtete Bindungen zwischen den Partikeln, eine nicht streng monodisperse Verteilung der SiO_2 -Partikel und nicht vollständig zersetztes Bindermaterial führen zur Abweichung vom Idealfall. Folglich kann die Porosität bei 35% liegen, die durch Untersuchungen in der Literatur bestätigt wird [Bluo4, Metoo, Polo1, Stio9].

Abbildung 63 zeigt REM-Aufnahmen der partikelmodifizierten Schichten mit einem Partikelanteil von 0 mass\% , 25 mass\% , 40 mass\% und 100 mass\% nach thermischer Härtung bei $500\text{ °C}/1\text{ h}$ zur Bestätigung der mesoporösen Mikrostruktur. Während das partikelfreie System eine sehr feine Mikrostruktur aufweist, ist bei den partikelmodifizierten Systemen die partikuläre Struktur deutlich zu erkennen. Hohlräume zwischen den Partikeln zeigen eine poröse Mikrostruktur, allerdings können die Mesoporen mit einer Größe von $3,2\text{ nm}$ mit dieser Methode aufgrund der Auflösungs Grenze nicht bestimmt werden.

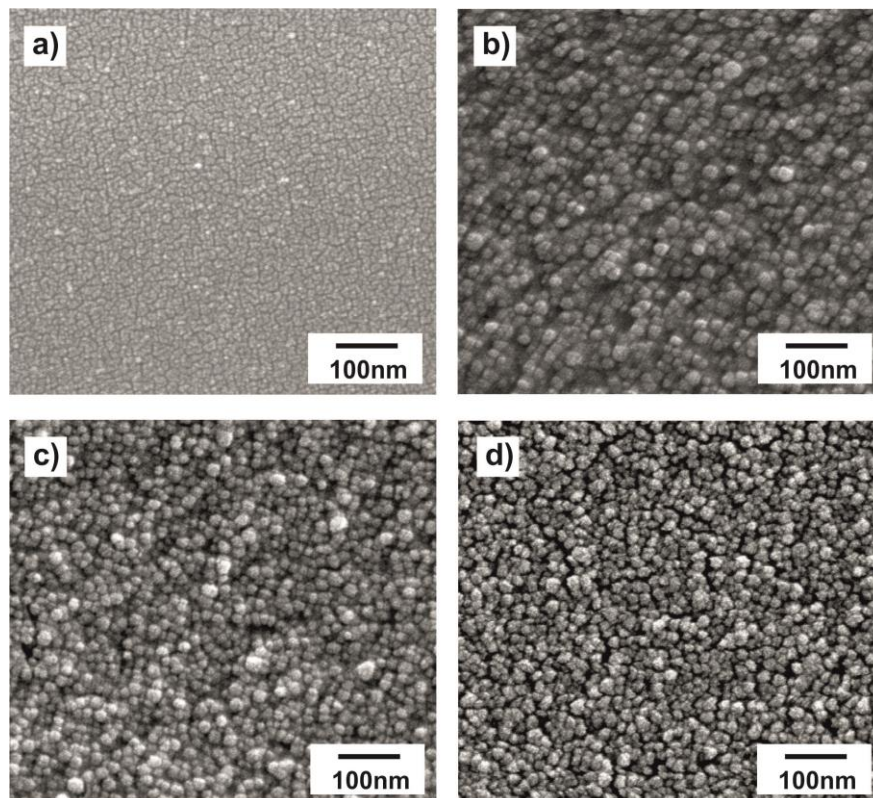


Abbildung 63: REM-Aufnahmen hybridpolymerer Schichten mit variiertem Partikelanteil a) 0 mass\% , b) 25 mass\% , c) 40 mass\% , d) 100 mass\% nach thermischer Aushärtung bei $500\text{ °C}/1\text{ h}$

Um den Einfluss des SiO₂-Partikelanteils auf makroskopischer Ebene beurteilen zu können, wurden analog dem vorangegangenen Kapitel Schrumpfungsforschungen an den Schichten durchgeführt. Die thermische Aushärtungstemperatur betrug 500 °C/1 h. Der daraus resultierende Schrumpfung in Abhängigkeit des Partikelanteils ist in Abbildung 64 dargestellt.

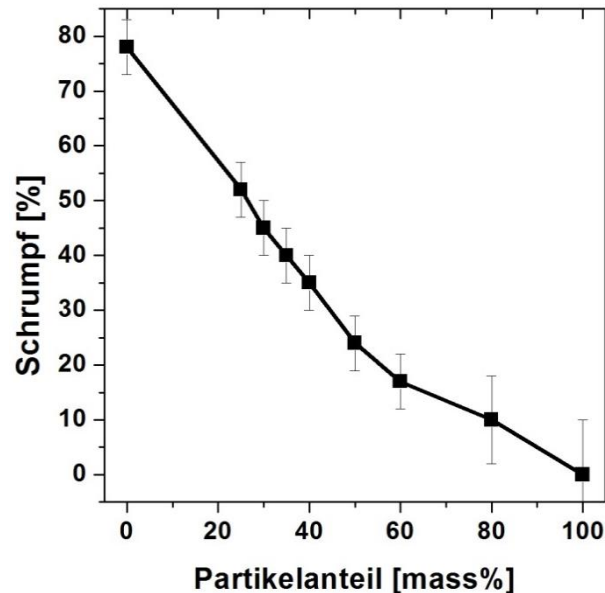


Abbildung 64: Schrumpfungsverlauf des Tauchbeschichtungslacksystems TBL410_0,4 in Abhängigkeit des Partikelanteils nach thermischer Aushärtung bei 500 °C/1 h

Insgesamt nimmt der Schrumpfung der thermisch gehärteten Schichten mit steigendem Partikelanteil nahezu linear ab. Der Schrumpfung des bereits im Detail untersuchten partikelfreien Systems liegt bei 76 %. Mit einem Partikelanteil von 20 % sinkt dieser auf 53 %. Bis zu einem Partikelanteil von 100 % nimmt der Schrumpfung stetig bis auf 0 % ab. Anhand der Bestimmung der relativen Schichtdicke konnte somit gezeigt werden, dass mit steigendem Partikelanteil der Schrumpfung reduziert werden kann. Je höher der Partikelanteil dabei gewählt wird, desto geringer ist der organische Anteil, der zum Schrumpfung beitragen kann.

Im Folgenden wird daher der Einfluss des Partikelanteils und des daraus resultierenden geringeren Schrumpfunges auf die kritische Schichtdicke untersucht. Abbildung 65 zeigt den Verlauf der kritischen Schichtdicke h_c in Abhängigkeit des Partikelanteils nach thermischer Härtung bei 500 °C/1 h.

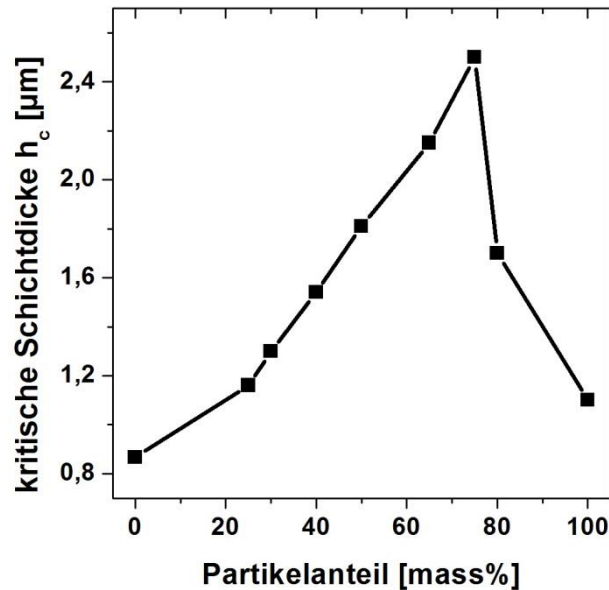


Abbildung 65: Verlauf der kritischen Schichtdicke partikelmodifizierter Systeme in Abhängigkeit des Partikelanteils nach thermischer Aushärtung bei 500 °C/1 h

Die kritische Schichtdicke nimmt mit steigendem Partikelanteil zu. Während das partikelfreie System eine kritische Schichtdicke von 800 nm aufweist, beträgt diese bei einem Partikelanteil von 70 % ca. 2,5 µm. Steigt der Partikelanteil weiter an, fällt die kritische Schichtdicke auf 1,7 µm. Das reine Partikelsystem weist eine kritische Schichtdicke von 1,1 µm auf.

Da die kritische Schichtdicke h_c eine Abhängigkeit von den während der thermischen Härtung entstehenden Zugspannungen innerhalb der Schichten und dem K_{IC} -Wert zeigt, werden diese Kennwerte im Weiteren für die Partikelanteile 0 mass%, 25 mass%, 40 mass% und 100 mass% bestimmt. Die Aussagen bezüglich des K_{IC} -Wertes konnten über die direkte Proportionalität des K_{IC} -Wertes und des E-Moduls einer Schicht getroffen werden.

Die Bestimmung des E-Moduls der partikelmodifizierten Schichten erfolgte hierzu über die ellipsometrische Porosimetrie-messung, indem die Desorptionskurve des Schichtdickenverlaufs über Kombination der Kelvin-Gleichung und der Young-Laplace-Gleichung gefittet wurde [Boio5, Mogo2, Zaho6]. Abbildung 66 zeigt die Schichtdickendesorptionsisothermen der partikelmodifizierten Systeme in Abhängigkeit des Partikelanteils nach thermischer Härtung bei 500 °C. Die Verschiebung der relativen Schichtdickendesorptionsisothermen zu höherer relativer Feuchtigkeit bei höherem Partikelanteil lässt sich auf einen größeren Porenradiendurchmesser zurückführen.

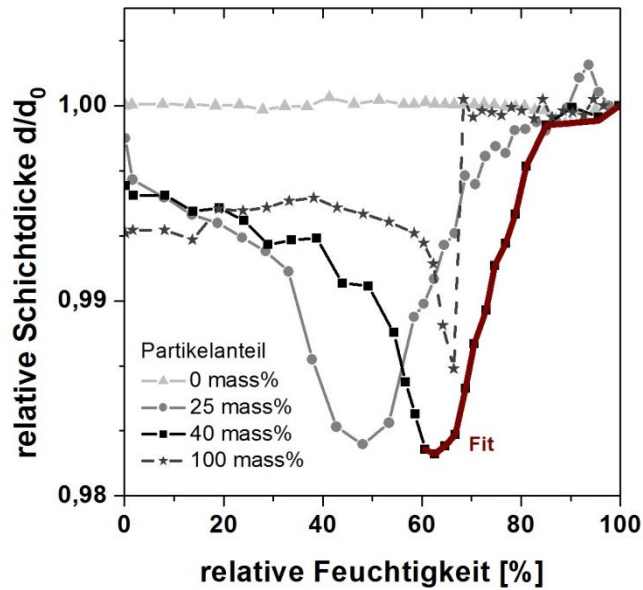


Abbildung 66: Vergleich der Schichtdickendesorptionsisothermen partikelmodifizierter Systeme mit einem Partikelanteil von 0 mass%, 25 mass%, 40 mass%, 100 mass% nach thermischer Härtung bei 500 °C/1 h

In Tabelle 25 sind die Ergebnisse zur Bestimmung der Zugspannungen und des E-Moduls der partikelmodifizierten Schichtsysteme nach thermischer Härtung bei 500 °C/1 h dargestellt.

Tabelle 25: Übersicht der Zugspannungen σ und des E-Moduls partikelmodifizierter Schichtsysteme nach thermischer Härtung bei 500 °C/1 h

Partikelanteil [mass%]	Zugspannung σ [MPa]	E-Modul [GPa]
0	250	11,3
25	190	8,3
40	150	6,52
100	140	6,7

Mit steigendem Partikelanteil nimmt die Zugspannung innerhalb der Schicht während der thermischen Härtung bei 500 °C/1 h ab. Dabei weist das partikelfreie System eine Zugspannung von 250 MPa auf. Durch den Einbau der SiO₂-Partikel kann mit einem Partikelanteil von 25 mass% die Zugspannung auf 190 MPa und mit einem Partikelanteil von 40 mass% auf 150 MPa reduziert werden. Das reine Partikelsystem zeigt die geringste Zugspannung von 140 MPa.

Gleichzeitig nimmt das E-Modul mit steigendem Partikelanteil während der thermischen Härtung ab. Das E-Modul des partikelfreien Systems liegt bei 11,3 GPa. Mit einem Partikelanteil von 25 mass% verringert sich dieses auf 8,3 GPa, mit einem Partikelanteil von 40 mass% auf 6,52 GPa. Das reine Partikelsystem weist ein E-Modul von 6,7 GPa auf.

Der Verlauf der kritischen Schichtdicke kann aufgrund der erhaltenen Daten aus der Bestimmung der Zugspannung innerhalb der Schicht und des E-Moduls nach thermischer Härtung in drei Bereiche unterteilt werden:

1) Bei einem Partikelanteil von 0 mass% wird die geringste kritische Schichtdicke erreicht, da das partikelfreie System aufgrund des hohen organischen Anteils die höchste Zugspannung (250 MPa) während der thermischen Härtung aufweist. Eine partikelfreie Schicht besitzt eine zu geringe innere Kohärenz, um den auftretenden Zugspannungen entgegenzuwirken, es entstehen Risse. Gleichzeitig besitzt das partikelfreie System ein hohes E-Modul, was durch die ellipsoidmetrischen Porosimetriemessungen bestätigt werden konnte und einer geringen Flexibilität der Schicht entspricht. Aufgrund der direkten Proportionalität von E-Modul und K_{IC} kann für das partikelfreie System somit ein hoher K_{IC} -Wert angenommen werden. Allerdings kompensieren die auftretenden Zugspannungen innerhalb der Schicht die Änderung des K_{IC} -Wertes, so dass eine kritische Schichtdicke von maximal 800 nm erreicht wird.

2) Werden anorganische SiO_2 -Partikel in die hybridpolymere Matrix eingebaut, entstehen während der thermischen Härtung aufgrund des geringeren organischen Anteils geringere Zugspannungen (25 mass%: 190 MPa, 40 mass%: 150 MPa). Dies resultiert in einem geringeren E-Modul und K_{IC} -Wert der Schichten. Gleichzeitig wird eine Erhöhung der inneren Kohärenz der Schichten angenommen, die den Zugspannungen entgegenwirken. Es resultieren kritische Schichtdicken $> 1 \mu\text{m}$.

3) Steigt der Partikelanteil > 80 mass% liegen die Werte für die Zugspannung und das E-Modul analog einem geringeren Partikelanteil im gleichen Bereich. Aufgrund des geringen Binderanteils nehmen der Schichtzusammenhalt bzw. die innere Kohärenz und folglich auch der K_{IC} -Wert innerhalb der Schicht deutlich ab. Es resultiert eine Abnahme der kritischen Schichtdicke.

Mit zunehmendem Partikelanteil bis 80 mass% kann somit eine höhere innere Kohärenz der partikelmodifizierten Systeme angenommen werden. Liegt der Partikelanteil > 80 mass%, fällt die innere Kohärenz wiederum ab.

Die Ergebnisse korrelieren mit der in Kapitel 5.2.3.3.2 eingeführten Gleichung zur Berechnung der kritischen Schichtdicke. Je geringer die Zugspannung einer Schicht während thermischer Härtung ist, desto höher ist die kritische Schichtdicke. Dabei zeigt sich ein deutlich höherer Einfluss der Zugspannung auf die kritische Schichtdicke als die Änderung des K_{IC} -Werts, der neben

der Rissgeometrie auch Informationen über die innere Kohärenz bzw. die Bruchfestigkeit eines Materials gibt [Ewa86, Kau88, Hul96].

In Abbildung 67 sind REM-Aufnahmen der partikelmodifizierten hybridpolymeren Schichten nach thermischer Härtung dargestellt. Der Partikelanteil lag bei 0 mass%, 25 mass%, 40 mass%, und 50 mass%. Die Schichtdicke wurde auf 1,8 μm eingestellt.

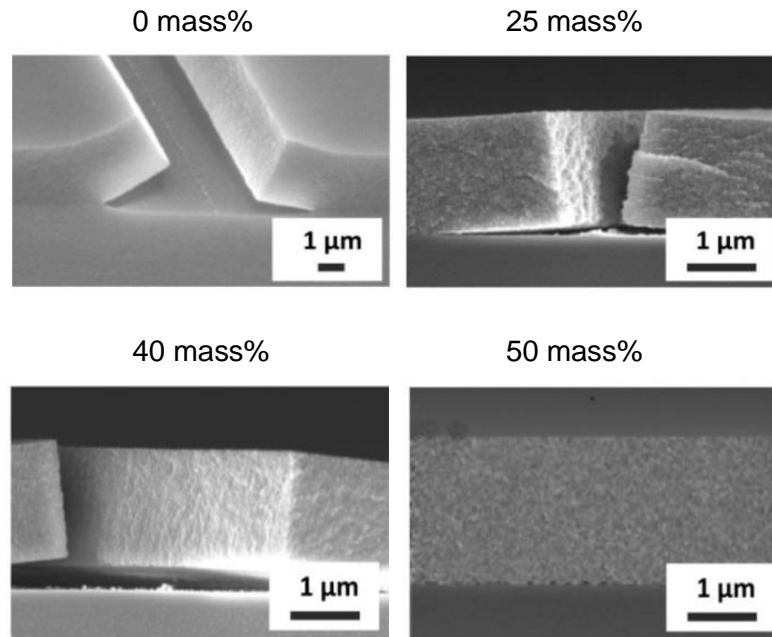


Abbildung 67: REM-Aufnahmen partikelmodifizierter Systeme mit einem Partikelanteil von 0 mass%, 25 mass%, 40 mass%, 50 mass% nach thermischer Aushärtung bei 500 $^{\circ}\text{C}/1\text{ h}$

Die in Abbildung 67 gezeigten REM-Aufnahmen bestätigen die erhaltenen Ergebnisse hinsichtlich der kritischen Schichtdicke. Bis zu einem Partikelanteil von 40 mass% weisen die partikelmodifizierten Schichten Risse nach thermischer Härtung auf. Ab einem Partikelanteil von > 40 mass% werden dagegen rissfreie Schichten mit einer Mindestschichtdicke von 1,8 μm erzielt. Die Erhöhung der inneren Kohärenz der Schicht mit steigendem Partikelanteil, die den während der thermischen Härtung auftretenden Zugspannungen entgegenwirkt, konnte somit bestätigt werden.

5.2.3.3 Partikelmorphologie

Durch den Zusatz kugelförmiger SiO_2 -Partikel konnte bereits die Möglichkeit gezeigt werden, das Verdichtungsverhalten und die Mikrostruktur von hybridpolymeren Sol-Gel-Schichten gezielt zu beeinflussen bzw. einzustellen. Neben diesen Einflussgrößen wurden in der vorliegenden

Arbeit auch SiO_2 -Partikel mit einer verzweigten Morphologie in die Bindermatrix eingebaut und deren Einfluss auf die Mikrostruktur auf nanoskaliger Ebene untersucht. Dabei lag der Fokus auf der Untersuchung des Schrumpfverhaltens und der kritischen Schichtdicke in Abhängigkeit der Partikelmorphologie.

Analog den kugelförmigen SiO_2 -Partikeln wurden zunächst die verzweigten SiO_2 -Partikel als „reine Partikel“ hinsichtlich ihrer Morphologie untersucht. Die Bestimmung der Morphologie erfolgte anhand von TEM-Aufnahmen, DLS- und Stickstoffsorptionsmessungen. In Abbildung 68 ist der Vergleich der SiO_2 -Partikel mit kugelförmiger bzw. verzweigter Partikelmorphologie dargestellt.

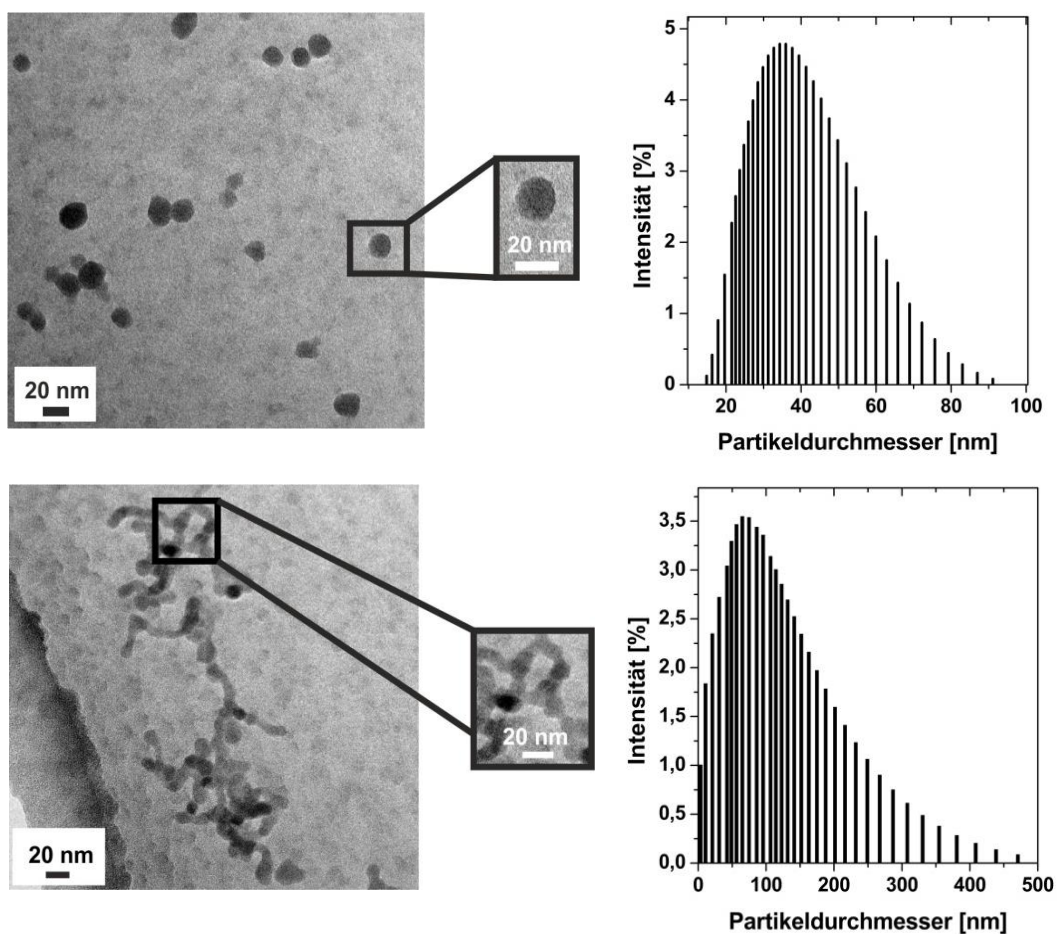


Abbildung 68: TEM-Aufnahme (links) kugelförmiger bzw. verzweigter SiO_2 -Partikel mit einem Partikeldurchmesser von 15 nm; Partikelgrößenverteilung bestimmt durch DLS-Messung (rechts)

Die TEM-Aufnahmen verdeutlichen die verzweigte Partikelmorphologie mit einem Partikeldurchmesser von 15 nm und einer Länge von 60 nm bis 130 nm im Vergleich zur kugelförmigen Partikelmorphologie. DLS-Messungen bestätigen eine breite Verteilung der Partikelgrößen, was auf mögliche Agglomerate der verzweigten Partikel hinweist. Mittels Stickstoffsorptionsmes-

sungen werden die spezifische Oberfläche der verzweigten SiO₂-Partikel zu 242,3 m²/g, das Porenvolumen zu 0,59 cm³/g und der Porendurchmesser zu 10 nm bestimmt. Die verzweigten SiO₂-Partikel weisen folglich eine mesoporöse Mikrostruktur aufgrund ihrer Packung auf, die Gesamtporosität liegt bei 57 %, die Skelettdichte bei 2,2 g/cm³. Im Vergleich hierzu besitzen die kugelförmigen SiO₂-Partikel eine spezifische Oberfläche von 220 m²/g, ein Porenvolumen von 0,23 cm³/g und einen Porendurchmesser von 3,7 nm. Die Gesamtporosität liegt bei 32 % und lässt sich auf die dichtere Packung der kugelförmigen Partikel zurückführen. Die Skelettdichte liegt bei 2,16 g/cm³.

Zur Untersuchung der Verdichtung und Mikrostruktur der hybridpolymeren Sol-Gel-Schichten in Abhängigkeit der Partikelmorphologie wurde ein konstanter Partikelanteil von 40 % gewählt. Im Folgenden werden die Ergebnisse der partikelmodifizierten Systeme mit verzweigter bzw. kugelförmiger Partikelmorphologie und des partikelfreien Systems miteinander korreliert. Die Synthese der Tauchbeschichtungslacke wird analog der in Kapitel 4.2.2 beschriebenen Vorgehensweise durchgeführt.

Zunächst wurde das Verdichtungsverhalten anhand von DSC/TG-Messungen untersucht. Abbildung 69 zeigt den Wärmefluss (links) und den Massenverlust (rechts) des partikelfreien Systems und der beiden partikelmodifizierten Systeme mit kugelförmiger bzw. verzweigter Partikelmorphologie und einem Partikelanteil von 40 mass%.

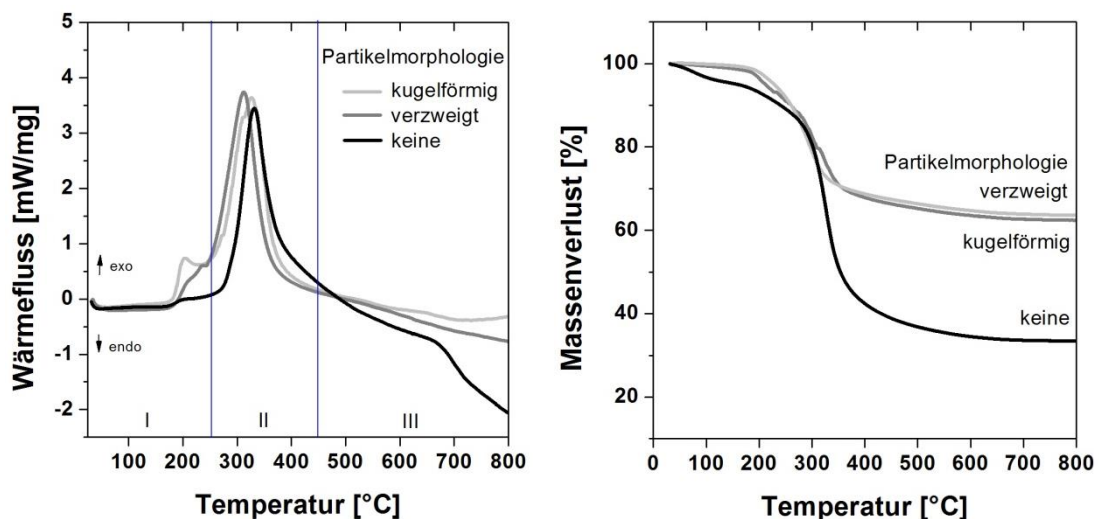


Abbildung 69: DSC/TG-Messungen des partikelfreien und der partikelmodifizierten Tauchbeschichtungslacke TBL410_0,4, TBL410_0,4_40%k und TBL410_0,4_40%v in Abhängigkeit der Partikelmorphologie (kugelförmig, verzweigt); links: Wärmefluss, rechts: Massenverlust

Sowohl das partikelfreie System als auch die partikelmodifizierten Systeme mit kugelförmiger Partikelmorphologie, als auch das System mit verzweigter Partikelmorphologie zeigen den glei-

chen Verlauf des Wärmeflusses. Dies deutet auf den gleichen Zersetzungsmechanismus der organischen Bestandteile unabhängig von der Partikelmorphologie hin. Der Wärmefluss kann in drei Bereiche analog Kapitel 5.2.3.3.2 eingeteilt werden.

Insgesamt zeigt sich für die untersuchten Systeme ein gleicher Verlauf des Massenverlustes. Allerdings liegt der Massenverlust des partikelfreien Systems mit 67 % deutlich über dem Massenverlust der partikelmodifizierten Systeme. Die beiden partikelmodifizierten Systeme weisen einen gleichen Massenverlust von ca. 37 % nach thermischer Härtung bei 500 °C/1 h auf. Dieser ergibt sich aus der gleichen Materialzusammensetzung und den gleichen Massenverhältnissen des hybridpolymeren Binders (60 mass%) und der anorganischen SiO₂-Partikel (40 mass%).

Die Skelettdichte der partikelmodifizierten Systeme wurde für die kugelförmige Partikelmorphologie zu 2,18 g/cm³ und für die verzweigte Partikelmorphologie zu 2,19 g/cm³ bestimmt. Es zeigt sich somit im Rahmen des Fehlers von ± 0,01 g/cm³ nur ein geringer Unterschied in Abhängigkeit der Partikelmorphologie.

Der Einfluss der Partikelmorphologie auf die Mikrostruktur der partikelmodifizierten Systeme wurde anhand von ellipsometrischen Porosimetriemessungen untersucht. Abbildung 70 zeigt den Verlauf der Adsorptions- und Desorptionsisothermen des partikelfreien Systems TBL410_0,4 und der partikelmodifizierten Systeme TBL410_0,4_40%k und TBL410_0,4_40%v nach thermischer Härtung bei 500 °C/1 h.

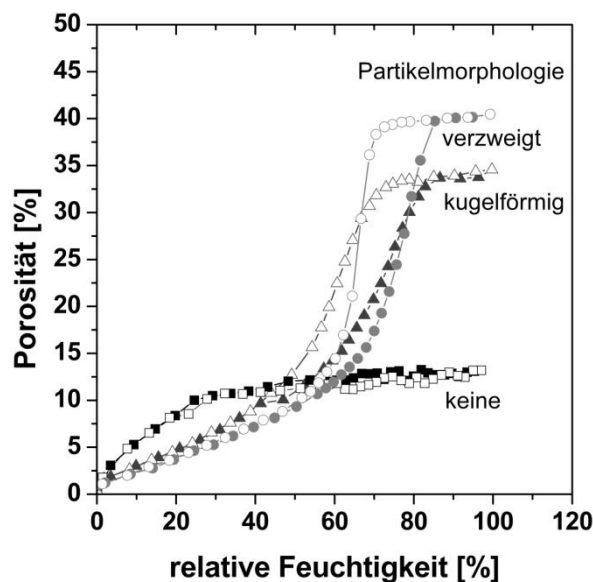


Abbildung 70: Vergleich der Adsorptions- und Desorptionsisothermen des partikelfreien Tauchbeschichtungslacksystems TBL410_0,4 mit zwei partikelmodifizierten Systemen (40 mass% Partikelanteil, Partikelmorphologie: kugelförmig bzw. verzweigt) nach thermischer Härtung bei 500 °C/1 h

Das partikelfreie Tauchbeschichtungslacksystem zeigt einen für mikroporöses Material charakteristischen Verlauf und entspricht der nach IUPAC klassifizierten Typ-I-Isotherme. Bei geringer relativer Feuchtigkeit werden bereits die Mikroporen mit Wasser gefüllt, was durch den steilen Kurvenverlauf bestätigt wird. Die offene Porosität liegt bei maximal 13 %. Durch den Einbau der kugelförmigen bzw. verzweigten SiO₂-Partikel entsteht eine mesoporöse Mikrostruktur mit einem charakteristischen Hysteresenverlauf der Typ-IV-Isotherme. Das Auftreten der Hysteresenform wurde bereits in Kapitel 5.2.3.3.2 im Detail diskutiert. Tendenziell ist eine Verschiebung der Hysterese durch den Einbau verzweigter SiO₂-Partikel im Vergleich zu den kugelförmigen SiO₂-Partikeln hin zu höheren relativen Feuchtigkeiten zu beobachten, was auf einen höheren Porendurchmesser hinweist (3,4 nm). Dennoch weisen beide Systeme eine gleiche Porengeometrie (Flaschenhalsporen) auf. Insgesamt liegt die Porosität bei 41 % und ist somit um 6 % höher als beim mit kugelförmigen SiO₂-Partikeln modifizierten System. Die höhere Porosität ist voraussichtlich auf die geringere Packungsdichte der verzweigten Partikel in der hybridpolymeren Bindermatrix zurückzuführen. Während kugelförmige SiO₂-Partikel während des Schrumpfvorgangs den Zustand einer dichtesten Kugelpackung annehmen können, führt eine verzweigte Partikelmorphologie aufgrund sterischer Effekte zu keiner idealen Kugelpackung. Aufgrund der geringeren Packungsdichte kann ein höherer Anteil an Partikelzwischenräumen angenommen werden, der durch den Anstieg der Gesamtporosität des Schichtmaterials erklärt werden kann.

Die experimentell bestimmten Ergebnisse hinsichtlich der Mikrostruktur wurden durch eine theoretische Berechnung der Porosität basierend auf den Ergebnissen der Stickstoffsorptions- und He-Pyknometriemessungen bestätigt. Für das mit verzweigten SiO₂-Partikeln modifizierte System wird eine maximale Porosität von 42 % berechnet. Die berechnete Porosität des mit kugelförmigen SiO₂-Partikeln modifizierten Systems liegt bei 34 %. Insgesamt bestätigt sich die höhere Porosität der Schichten aufgrund der verzweigten Partikelmorphologie.

Abbildung 71 zeigt REM-Aufnahmen der partikelmodifizierten Systeme als Schicht in Abhängigkeit der Partikelmorphologie (links: kugelförmig, rechts: verzweigt). Diese belegen die poröse Mikrostruktur der partikelmodifizierten Systeme. Insgesamt zeigt das mit verzweigten SiO₂-Partikeln modifizierte System eine quantitativ höhere Anzahl an Partikelzwischenräumen, was auf eine geringere Packungsdichte der Partikel aufgrund sterischer Effekte im Vergleich zu den kugelförmigen SiO₂-Partikeln schließen lassen.

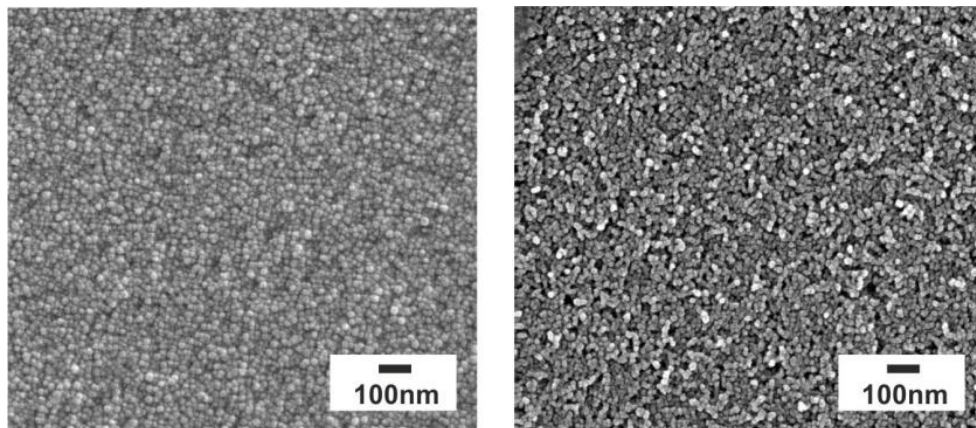


Abbildung 71: REM-Aufnahmen partikelmodifizierter Schichten mit konstantem Partikelanteil von 40 mass% nach thermischer Aushärtung bei 500 °C/1 h; Partikelmorphologie: kugelförmig (links), verzweigt (rechts)

Zusätzlich wurde die mesoporöse Mikrostruktur des mit verzweigten SiO₂-Partikeln modifizierten Systems anhand von TEM-Aufnahmen verifiziert (vgl. Abbildung 72). Diese weisen auf eine partikuläre Struktur des Gesamtsystems hin, das durch die schwarzen Bereiche dargestellt wird. Die Mesoporen entsprechen den weißen Bereichen, die mikroporöse Bindermatrix den grauen Bereichen.

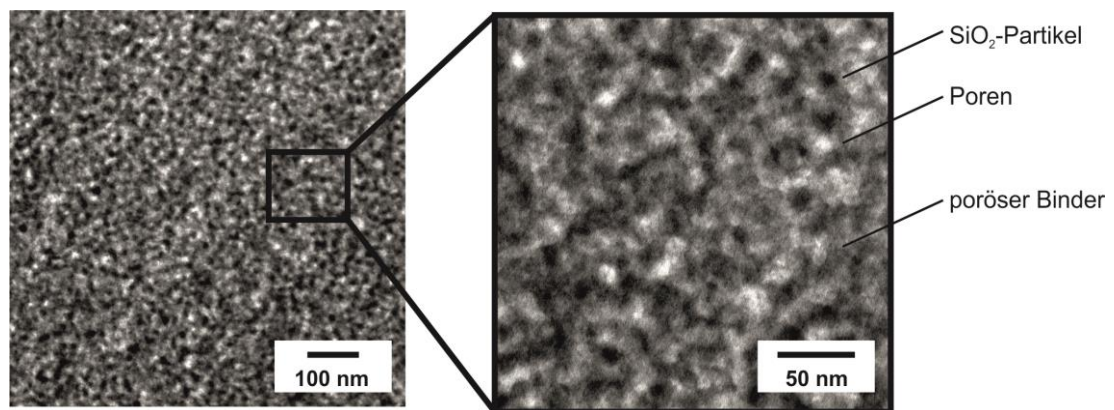


Abbildung 72: TEM-Aufnahmen des partikelmodifizierten Systems TBL410_0,4_40%v nach thermischer Härtung bei 500 °C/1 h; Porosität liegt bei 41 %

Um den Einfluss der kugelförmigen bzw. verzweigten Partikelmorphologie auf makroskopischer Ebene bewerten zu können, wurden Schrumpfuntersuchungen an Schichten durchgeführt. Abbildung 73 zeigt den Verlauf der relativen Schichtdicken in Abhängigkeit der thermischen Härtung bei 100 °C, 200 °C, 300 °C, 400 °C bzw. 500 °C/1 h.

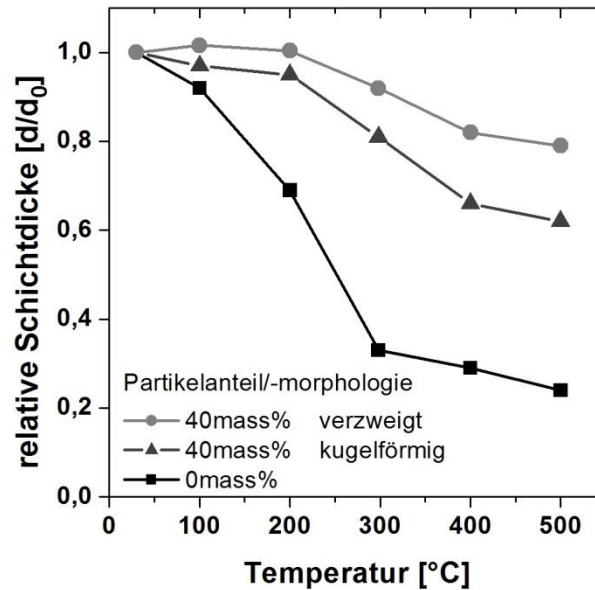


Abbildung 73: Vergleich des Verlaufs der relativen Schichtdicke d/d_0 des partikelfreien Tauchbeschichtungslacksystems TBL410_0,4 mit partikelmodifizierten Systemen (40 mass%, verzweigte bzw. kugelförmige SiO_2 -Partikel) in Abhängigkeit der thermischen Härtungstemperatur

Insgesamt zeigen sowohl das partikelfreie System als auch die beiden partikelmodifizierten Systeme tendenziell den gleichen Verlauf der relativen Schichtdicken in Abhängigkeit der Härtungstemperatur. Bis 200 °C zeigt das partikelfreie System einen hohen Volumenschrumpf, dagegen liegt der Volumenschrumpf der partikelmodifizierten Systeme geringer, was auf den Volumenbedarf der SiO_2 -Partikel zurückzuführen ist. Im Temperaturbereich zwischen 200 °C und 400 °C ist die größte Schichtdickenabnahme aufgrund der Zersetzung der organischen Bestandteile festzustellen. Nach einer thermischen Härtung bei 500 °C/1 h entspricht die Schichtdicke des partikelfreien Systems nur noch 24 % der Ausgangsschichtdicke. Durch den Einbau der kugelförmigen SiO_2 -Partikel wird eine relative Schichtdicke von 62 % erhalten. Werden dagegen 40 mass% der verzweigten SiO_2 -Partikel in die hybridpolymere Matrix eingebaut, erhöht sich die relative Schichtdicke auf 79 %, was dem geringsten Schrumpf der Schicht während der thermischen Härtung bei 500°C/1 h entspricht. Der Schrumpf nimmt in folgender Reihenfolge ab: partikelfreies System (76 %) > System mit kugelförmigen SiO_2 -Partikeln (38 %) > System mit verzweigten SiO_2 -Partikeln (21 %). Die Schrumpfuntersuchungen haben die Reduzierung des Schrumpfes durch den Einbau anorganischer SiO_2 -Partikel in die hybridpolymere Matrix bestätigt, eine verzweigte Partikelmorphologie reduziert den Schrumpf nochmals im Vergleich zu einer kugelförmigen Partikelmorphologie. Dabei gilt: Das System mit dem geringsten Schrumpf weist die höchste Porosität auf. Folglich wird der Schrumpf durch die Ausbildung von Poren kompensiert.

Das unterschiedliche Schrumpfverhalten der partikelmodifizierten Systeme lässt sich weiterhin auf einen unterschiedlichen Verdichtungsprozess während der thermischen Härtung zurückführen. Abbildung 74 zeigt eine schematische Darstellung des Verdichtungsmechanismus von partikelmodifizierten Systemen in Abhängigkeit der Partikelmorphologie.

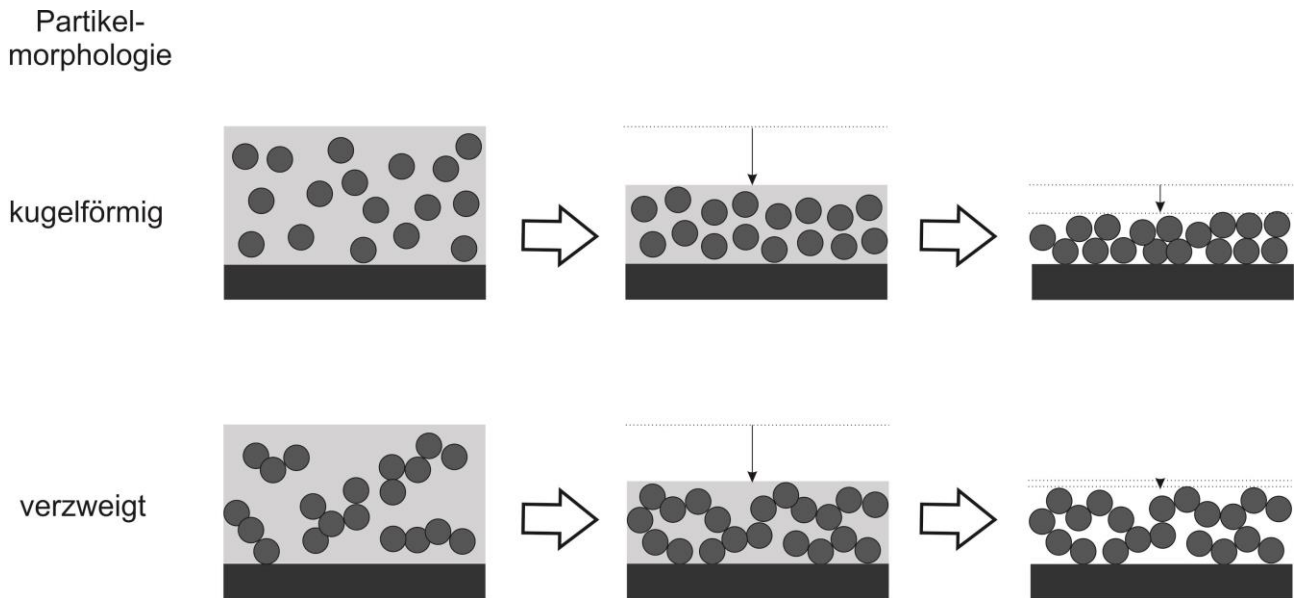


Abbildung 74: Verdichtungsmechanismus partikelmodifizierter Schichten in Abhängigkeit der Partikelmorphologie (kugelförmig, verzweigt); thermische Härtung: 500 °C/1 h

Während der Verdichtung vernetzen die kugelförmigen SiO_2 -Partikel aufgrund ihrer höheren intermediären Flexibilität zu einem späteren Zeitpunkt durch Kondensationsreaktionen zu einem rigiden Netzwerk als verzweigte SiO_2 -Partikel. Folglich bleiben die kugelförmigen Partikel über einen längeren Zeitraum flexibel, sind während der Verdichtung gegeneinander verschiebbar und können sich daher dicht packen. Dieser Mechanismus zeigt sich durch einen hohen Volumenschrumpf. Verzweigte SiO_2 -Partikel bilden dagegen zu einem früheren Zeitpunkt aufgrund ihrer Morphologie ein rigides Netzwerk aus, was eine Verschiebung der Partikel während der Verdichtung verhindert und insgesamt einen geringeren Volumenschrumpf bedingt.

Im Folgenden wurde die Frage geklärt, ob das verringerte Schrumpfverhalten durch den Einbau der verzweigten SiO_2 -Partikel einen Einfluss auf die Zugspannung innerhalb der Schicht während der thermischen Aushärtung hat. Nachfolgende Tabelle 26 zeigt den Vergleich der Zugspannung des partikelfreien Tauchbeschichtungslacksystems TBL410_0,4 mit den partikelmodifizierten Systemen TBL410_0,4_40%k mit kugelförmiger bzw. TBL410_0,4_40%v mit verzweigter Partikelmorphologie bei konstantem Partikelanteil von 40 mass%. Die thermische Aushärtung der Schichten erfolgte bei 500 °C/1 h.

Tabelle 26: Vergleich der Zugspannung σ des partikelfreien Systems TBL410_0,4 und partikelmodifizierter Systeme mit kugelförmiger und verzweigter Partikelmorphologie; Partikelanteil von 40 mass%; thermische Härtung 500 °C/1 h

Partikel- morphologie	Partikelanteil [mass %]	Spannung σ [MPa]
keine	0	250 ± 10
kugelförmig	40	150 ± 10
verzweigt	40	130 ± 10

Durch den Einbau anorganischer SiO₂-Partikel in die hybridpolymere Bindermatrix können die Zugspannungen innerhalb der Schicht während der thermischen Aushärtung bei 500 °C/1 h von 250 MPa auf 150 MPa mit einer kugelförmigen und auf 130 MPa mit einer verzweigten Partikelmorphologie reduziert werden, was auf das reduzierte Schrumpfverhalten zurückzuführen ist. Dabei kann entgegen der Erwartungen kein deutlicher Einfluss der Partikelmorphologie festgestellt werden. Der Unterschied zwischen einer kugelförmigen und einer verzweigten Partikelmorphologie liegt im Fehlerbereich der Messwerte. Der deutlichste Unterschied besteht zwischen dem partikelfreien und generell partikelmodifizierten Systemen.

Abbildung 75 zeigt den Verlauf der kritischen Schichtdicke in Abhängigkeit der Partikelmorphologie für unterschiedliche Partikelanteile nach thermischer Härtung bei 500 °C/1 h.

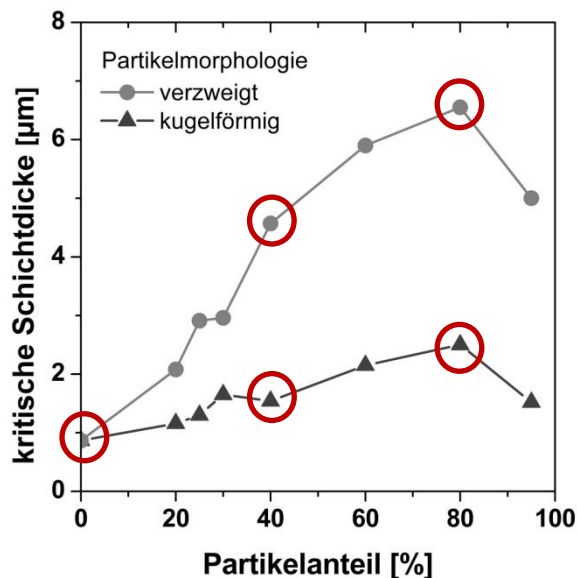


Abbildung 75: Verlauf der kritischen Schichtdicke der partikelmodifizierten Systeme TBL410_0,4_40%k und TBL410_0,4_40%v in Abhängigkeit der SiO₂-Partikelmorphologie (verzweigt, kugelförmig) und des Partikelanteils

Sowohl mit einer kugelförmigen als auch mit einer verzweigten Partikelmorphologie nimmt die kritische Schichtdicke mit steigendem Partikelanteil zu. Ab einem Partikelanteil von 80 % ist eine Abnahme der kritischen Schichtdicke zu beobachten. Die kritische Schichtdicke des mit kugelförmigen SiO_2 -Partikeln modifizierten Systems liegt mit einem Partikelanteil von 40 mass% bei $1,5 \mu\text{m}$. Bei gleichem Partikelanteil kann mit verzweigten SiO_2 -Partikeln eine kritische Schichtdicke von $4,6 \mu\text{m}$ erreicht werden. Die höchste kritische Schichtdicke wird mit einem Partikelanteil von 80 % erreicht, die mit einer kugelförmigen Partikelmorphologie $2,5 \mu\text{m}$ und mit einer verzweigten Partikelmorphologie $6,5 \mu\text{m}$ entspricht. Bei einem Partikelfüllgrad $> 80 \text{ mass\%}$ verringert sich die kritische Schichtdicke mit einer kugelförmigen Partikelmorphologie auf $1,5 \mu\text{m}$ und mit einer verzweigten Partikelmorphologie auf $5 \mu\text{m}$.

REM-Aufnahmen (vgl. Abbildung 76) zeigen die Rissbildung von thermisch gehärteten ($500 \text{ }^\circ\text{C}/1 \text{ h}$) partikelmodifizierten Schichten in Abhängigkeit der kugelförmigen und verzweigten Partikelmorphologie. Der Partikelanteil wurde auf 40 mass% eingestellt, die Schichtdicke lag bei $1,8 \mu\text{m}$.

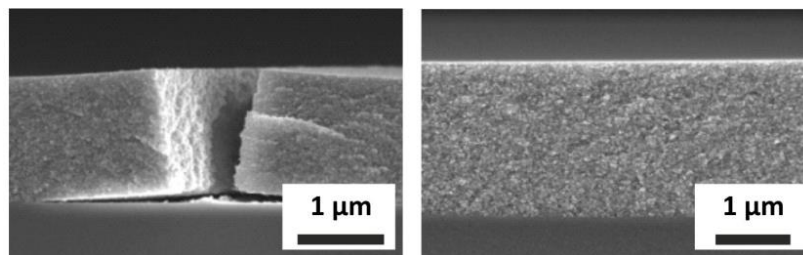


Abbildung 76: Vergleich Rissbildung partikelmodifizierter Systeme in Abhängigkeit der kugelförmigen (links) bzw. verzweigten (rechts) Partikelmorphologie bei konstantem Partikelanteil von 40 mass% nach thermischer Härtung bei $500 \text{ }^\circ\text{C}/1 \text{ h}$; Schichtdicke: $1,8 \mu\text{m}$

Das mit kugelförmigen SiO_2 -Partikeln modifizierte System zeigt nach thermischer Härtung die Ausbildung von Rissen. Die Schichtdicke von $1,8 \mu\text{m}$ liegt oberhalb der dem System entsprechenden kritischen Schichtdicke von $1,5 \mu\text{m}$. Dagegen kann mit einer verzweigten Partikelmorphologie eine rissfreie Schicht realisiert werden.

Trotz der Ausbildung der nahezu gleichen Zugspannung während der thermischen Härtung zeigt sich ein deutlicher Einfluss der Partikelmorphologie auf die kritische Schichtdicke der partikelmodifizierten Systeme. Dies deutet darauf hin, dass eine verzweigte Partikelmorphologie zu einer höheren inneren Kohärenz der Schicht führt. Die verzweigte Partikelmorphologie kann den auftretenden Zugspannungen innerhalb der Schicht während der thermischen Härtung entgegenwirken und Risse können so vermieden werden.

Zur Verifizierung wurde die poröse Mikrostruktur mit der Flexibilität der Schicht anhand der Desorptionsisothermen aus der ellipsometrischen Porosimetriemessung korreliert. Es wird eine höhere Flexibilität von partikelmodifizierten Schichten mit verzweigter Partikelmorphologie aufgrund der höheren Porosität postuliert. Abbildung 77 zeigt die Desorptionskurven der partikelmodifizierten Systeme TBL410_0,4_40%k und TBL410_0,4_40%v nach thermischer Härtung bei 500 °C/1 h.

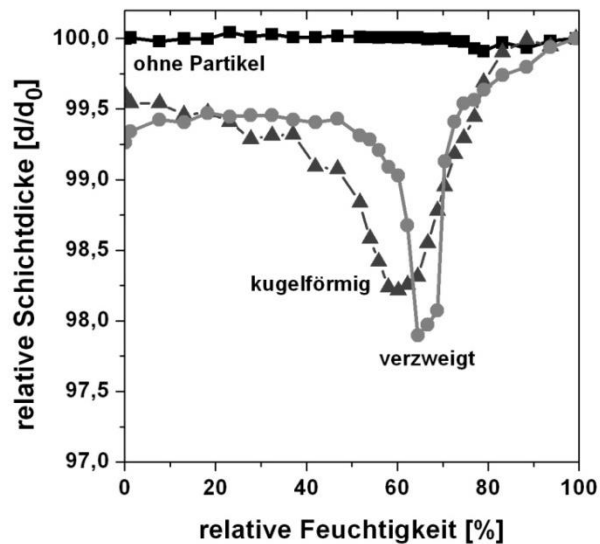


Abbildung 77: Vergleich der Desorptionsisothermen partikelmodifizierter Systeme mit unterschiedlicher Partikelmorphologie (kugelförmig, verzweigt); Partikelanteil: 40 mass%; thermische Härtung bei 500 °C/1 h

Bei beiden Systemen kann eine Kontraktion des Schichtmaterials während der Desorption von Wasser aufgrund wirkender Kapillarkräften festgestellt werden. Tendenziell weist der Kurvenverlauf der Systeme mit verzweigten SiO_2 -Partikeln im Vergleich zur Modifikation mit kugelförmigen SiO_2 -Partikeln auf eine höhere Flexibilität der Schicht hin, die aus Porosität von 41 % resultiert und ein geringeres E-Modul der Schichten annehmen lässt. Da der prozentuale Vergleich der Schichtdickenabnahme eine maximale Differenz von 0,5 % liefert, konnte ihm Rahmen des Fehlerbereichs allerdings kein deutlicher Unterschied im E-Modul in Abhängigkeit der Partikelmorphologie festgestellt werden. Dennoch kann folgende Annahme getroffen werden: Beide partikelmodifizierten Systeme zeigen nach thermischer Härtung die gleiche Schrumpfspannung von 140 MPa bzw. das gleiche E-Modul. Aufgrund der Proportionalität zwischen E-Modul und K_{TC} wird zunächst die gleiche kritische Schichtdicke der partikelmodifizierten Systeme erwartet. Unter Berücksichtigung der Gleichung zur Berechnung der kritischen Schichtdicke

$$h_c = \left(\frac{K_{IC}}{\sigma W} \right)^2$$

und der Abhängigkeit des K_{IC} -Wertes von der inneren Kohärenz eines Materials und der Risslänge bzw. Rissgeometrie kann dennoch eine höhere innere Kohärenz aufgrund der verzweigten Partikelmorphologie angenommen werden. Folglich werden aufgrund der verzweigten Partikelmorphologie ein höherer K_{IC} -Wert und eine höhere kritische Schichtdicke erreicht, gleichzeitig ist die Tendenz zur Rissbildung reduziert.

5.2.4 Zusammenfassung

Zunächst konnten Lacksysteme für den Tauchbeschichtungsprozess entwickelt werden, die als flüssige Vorstufe eine hohe Topfzeit bei hohem anorganischen Vernetzungsgrad aufweisen. Als Standardtauchbeschichtungslacksystem wurde der Tauchbeschichtungslack TBL410_0,4 bestehend aus 30 mass% hybridpolymeren Binder und 70 mass% Lösungsmittel (Isopropanol) festgelegt. Anhand eines schematischen Modells zur Verdichtung von hybridpolymeren Sol-Gel-Schichten wurden die einzelnen Prozessschritte im Detail untersucht und diskutiert. Die Nachkondensation des organischen und anorganischen Netzwerkes während der thermischen Härtung konnte mittels Raman-, IR-Spektroskopie und ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-spektroskopischen Untersuchungen nachgewiesen werden. Ellipsometrische Porosimetriemessungen und Stickstoffsorptionsmessungen bestätigten neben REM- und TEM-Aufnahmen die Ausbildung einer mikroporösen Mikrostruktur während der thermischen Härtung des hybridpolymeren Materials aufgrund der Zersetzung von organischen Bestandteilen. Da ein partikelfreies System einen Schichtschumpf von 76 % aufweist und daher für eine spätere Anwendung als strukturierte Schicht mit hoher Strukturgenauigkeit nicht geeignet ist, wurde das partikelfreie Tauchbeschichtungslacksystem durch den Einbau von SiO_2 -Partikeln in die Bindermatrix modifiziert. Dabei lag der Fokus auf einer kugelförmigen und auf einer verzweigten SiO_2 -Partikelmorphologie. Durch den Partikeleinbau kann das Schrumpfverhalten der Schichten auf ein Minimum reduziert und somit die während der thermischen Härtung auftretenden Zugspannungen verringert werden. Die Tendenz zur Rissbildung ist folglich minimiert. Messungen der Zugspannungen der partikelmodifizierten Schichten zeigten im Rahmen des Fehlerbereichs keinen Unterschied hinsichtlich der Partikelmorphologie. Gleichzeitig führt der Partikeleinbau zu einer mesoporösen Mikrostruktur, die die Flexibilität der Schichten erhöht. Mit kugelförmigen SiO_2 -Partikeln wurde eine maximale offene Porosität von 35 %, mit verzweigten Partikeln von 41 % erreicht. Dabei zeigte sich kein deutlicher Unterschied in der Porosität hinsichtlich des Partikelanteils, so dass ein Partikelanteil von 40 mass% als Standard festgelegt werden konnte. Die erhöhte Porosität ist auf die Packung der verzweigten Partikel innerhalb der Schicht wäh-

rend der thermischen Härtung zurückzuführen. Während kugelförmige Partikel die Form einer dichtesten Kugelpackung annehmen können, ist die Packungsdichte der verzweigten Partikel aufgrund sterischer Effekte geringer. Es entstehen mehr Partikelzwischenräume, die die Porosität erhöhen und gleichzeitig den Schrumpfung kompensieren. Bei nahezu gleicher Mikrostruktur der partikelmodifizierten Systeme werden mit verzweigten Partikeln kritische Schichtdicken von bis zu 6,5 μm erreicht, während kugelförmige SiO_2 -Partikel eine maximale kritische Schichtdicke von 2,5 μm aufweisen. Die hohe kritische Schichtdicke des mit verzweigten SiO_2 -Partikeln modifizierten Systems resultiert aus der höheren inneren Kohärenz der Schicht aufgrund der Partikelmorphologie. Bei gleicher Schrumpfungsspannung der partikelmodifizierten Systeme während der thermischen Härtung wird ein höherer K_{IC} -Wert bzw. eine höhere Bruchfestigkeit der Schicht mit verzweigter Partikelmorphologie angenommen, was folglich zu einer höheren inneren Kohärenz führt, so dass Schichtdicken von $> 5 \mu\text{m}$ nach thermischer Härtung bei 500 $^\circ\text{C}/1 \text{ h}$ erreicht werden können.

Die entwickelten hochtemperaturstabilen partikelmodifizierten Systeme ermöglichen somit das Abprägen von μm -tiefen Strukturen mit hoher Strukturgenauigkeit, was im folgenden Kapitel ausführlich diskutiert wird.

5.3 Strukturierung des hybridpolymeren Binders in Abhängigkeit der Partikelmodifikation

Um prinzipielle Zusammenhänge zwischen den Materialeigenschaften und der resultierenden Struktur des partikelfreien bzw. des partikelmodifizierten Tauchbeschichtungslacks ableiten zu können, ist das folgende Kapitel in drei Bereiche gegliedert:

- Einführung der Masterstrukturen
- Strukturübertrag
- thermisch induzierte Verdichtung strukturierter Schichten

Die Strukturierung der Tauchbeschichtungslacke erfolgte manuell via UV-basierter Nanoimprintlithographie, die bereits in Kapitel 2.1.2 erklärt wurde.

Anhand der gewonnenen Erkenntnisse hinsichtlich Strukturübertrag, Strukturschrumpf und Strukturqualität nach thermischer Härtung bei 500 °C/1 h konnte ein Modell zum Verdichtungsmechanismus einer strukturierten Schicht aufgestellt und verifiziert werden.

5.3.1 Masterstrukturen

Zur Strukturierung der partikelfreien und partikelmodifizierten hybridpolymeren Tauchbeschichtungslacke wurden insgesamt zwei unterschiedliche Masterstrukturen mit einer Strukturtiefe im μm -Bereich verwendet:

- eine sinusoidale Kreuzgitterstruktur
- eine rechtwinklige Säulenstruktur.

Bei der sinusoidalen Kreuzgitterstruktur handelt es sich um eine periodisch angeordnete Struktur mit einzelnen Konen, deren Herstellung über Interferenzlithographie erfolgte. Die Strukturtiefe kann zum einen über ein Linienprofil, zum anderen über ein Diagonalprofil bestimmt werden. Nachfolgende Abbildung 78 zeigt eine AFM-Aufnahme der sinusoidalen Kreuzgitterstruktur in der Aufsicht mit gekennzeichneten Linien- bzw. Diagonalprofilen (links) und eine zweidimensionale Darstellung des Linien- bzw. Diagonalprofils (rechts).

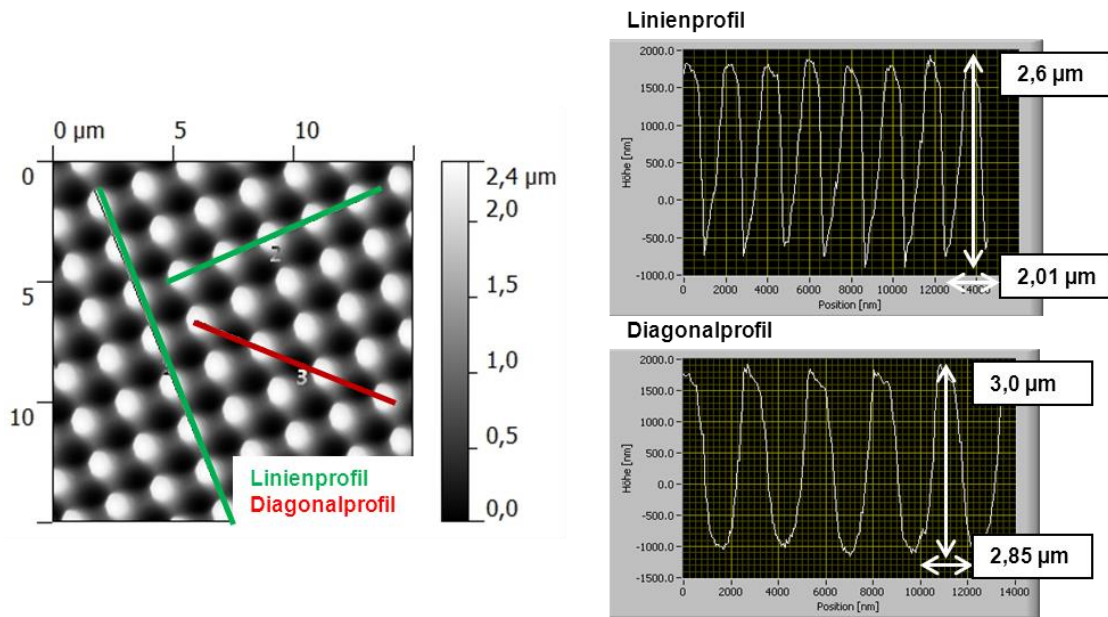


Abbildung 78: AFM-Aufnahme des sinusoidalen Kreuzgittermasters in der Aufsicht mit gekennzeichnetem Linien- und Diagonalprofil (links); zweidimensionale Darstellung des Linien- bzw. Diagonalprofil (rechts)

Im Linienprofil beträgt die Strukturtiefe $2,6 \mu\text{m} \pm 0,1 \mu\text{m}$, im Diagonalprofil $3,0 \mu\text{m} \pm 0,1 \mu\text{m}$. Der Abstand (Periode) zwischen den periodisch angeordneten Struktureinheiten (Konus) beträgt entlang des Linienprofils $2,01 \mu\text{m}$ und entlang des Diagonalprofils $2,85 \mu\text{m}$. Das Aspektverhältnis entspricht dem Verhältnis von Strukturtiefe zu Abstand der Struktureinheiten und liegt bei 1,29 entsprechend dem Linienprofil und 1,05 entsprechend dem Diagonalprofil.

Bei der verwendeten rechtwinkligen Säulenstruktur handelt es sich ebenfalls um eine periodisch angeordnete Struktur, deren Herstellung über den Prozess der Interferenzlithographie erfolgte. In Abbildung 79 ist die Masterstruktur als Modell (links) und als REM-Aufnahmen in einem 45° -Winkel und in der Aufsicht (rechts) dargestellt.

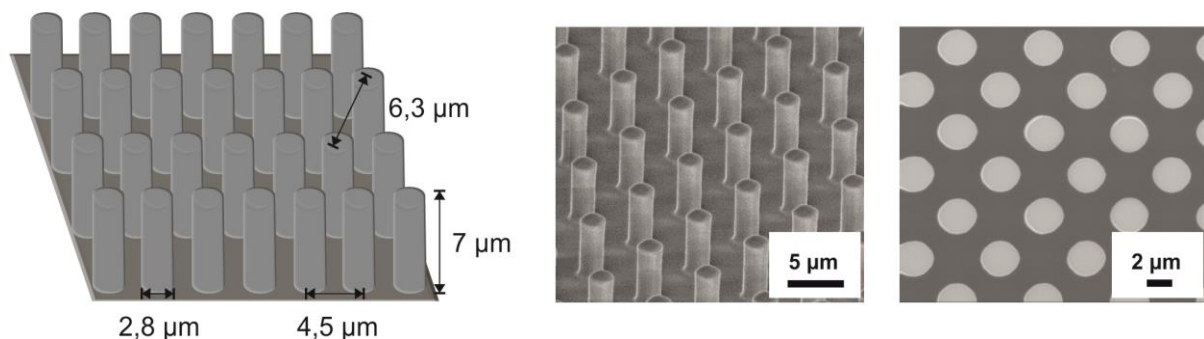


Abbildung 79: modellhafte Darstellung des Masters mit einer rechtwinkligen Säulenstruktur (links); REM-Aufnahmen des Masters (45° -Aufnahme Mitte, Aufsicht rechts)

Die Strukturtiefe beträgt $7 \mu\text{m} \pm 0,1 \mu\text{m}$ mit einem Säulendurchmesser von $2,8 \mu\text{m} \pm 0,1 \mu\text{m}$ und einem Säulenabstand von $4,5 \mu\text{m} \pm 0,1 \mu\text{m}$ (gemessen vom Mittelpunkt der Säulen). In der Diagonale wird der Säulenabstand zu $6,3 \mu\text{m} \pm 0,1 \mu\text{m}$ bestimmt (gemessen vom Mittelpunkt der Säulen). Das Aspektverhältnis entsprechend dem Verhältnis der Strukturtiefe zum Abstand der Struktureinheiten liegt bei 1,55.

5.3.2 Strukturübertrag

Zunächst wurde der Übertrag der jeweiligen Masterstruktur in das partikelfreie bzw. partikelmodifizierte Tauchbeschichtungslacksystem untersucht und anschließend nach erfolgter UV-Härtung hinsichtlich der Strukturqualität bewertet. Abbildung 80 zeigt exemplarisch die Liniennprofile der profilometrischen Untersuchungen der sinusoidalen Kreuzgitterstruktur nach UV-Härtung, hergestellt aus einem partikelfreien (a) bzw. mit kugelförmiger oder verzweigter Partikelmorphologie (b) modifizierten Tauchbeschichtungslacksystem.

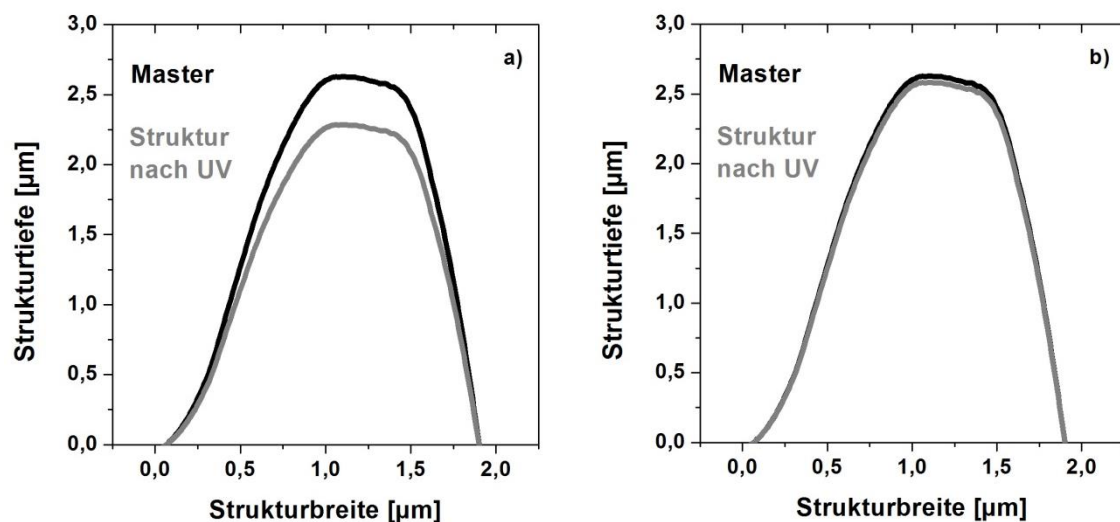


Abbildung 80: AFM-Liniennprofil einer strukturierten Schicht des partikelfreien Tauchbeschichtungslacksystems TBL410_0,4 (a) und der partikelmodifizierten Tauchbeschichtungslacksysteme TBL410_0,4_40%k bzw. TBL410_0,4_40%v (b) nach 60 s UV-Härtung

Nach einer UV-Härtungszeit von 60 s (entspricht einem organischen Umsetzungsgrad von 75 %, vgl. Kapitel 5.2.2.1) wird für die jeweiligen Tauchbeschichtungslacksysteme ein vollständiger Strukturübertrag hinsichtlich Formgenauigkeit erreicht. Allerdings zeigen sich hinsichtlich der Strukturtiefe Unterschiede zwischen dem partikelfreien und den partikelmodifizierten Tauchbeschichtungslacksystemen. Aufgrund der geringeren maximalen Nassfilmschichtdicke des partikelfreien Tauchbeschichtungslacksystems kann eine maximale Strukturtiefe von $2,3 \mu\text{m}$ entlang

des Linienprofils erreicht werden. Die partikelmodifizierten Tauchbeschichtungslacksysteme zeigen dagegen einen vollständigen Strukturübertrag bezüglich der Strukturtiefe von 2,6 µm.

Die rechtwinklige Säulenstruktur liefert hinsichtlich des Strukturübertrags die gleichen Erkenntnisse. Aufgrund der geringeren Nassfilmschichtdicke des partikelfreien Tauchbeschichtungslacksystems kann mit diesem nach UV-Härtung eine maximale Strukturtiefe von 3,5 µm bei hoher Formgenauigkeit im Vergleich zur Masterstruktur erreicht werden. Dagegen weisen die partikelmodifizierten Tauchbeschichtungslacksysteme unabhängig von der Partikelmorphologie eine Strukturtiefe von 7 µm mit hoher Formgenauigkeit auf.

Zur besseren Vergleichbarkeit zwischen den unterschiedlichen Lacksystemen wurde der Parameter Strukturtreuefaktor S_F eingeführt, der den Strukturverlust bzw. die Formgenauigkeit der geprägten Struktur nach UV-Härtung im Vergleich zur Masterstruktur beschreibt und sich aus der Betrachtung eines zweidimensionalen Linienprofils aus den AFM-Messungen ergibt. Zu dessen Berechnung wird zum einen die mittlere Strukturhöhe der Masterstruktur S_M benötigt, die sich aus den Maxima der Profilstruktur ergibt. Zum anderen wird eine Differenzfunktion F_{Diff} zwischen Profilstrukturen der Masterstruktur und der UV-gehärteten Schicht gebildet, die sich aus der axialen Abweichung eines jeden Messwertes ergibt. Aus dem Mittelwert der Differenzfunktion F_{Diff} leitet sich die mittlere Strukturhöhendifferenz S_D ab. Das Verhältnis der mittleren Strukturhöhendifferenz S_D und der mittleren Strukturhöhe der Masterstruktur (S_M) ergibt den Strukturtreuefaktor S_F in Prozent aus dem Vergleich der Masterstruktur und der UV-gehärteten strukturierten Schicht.

$$S_D = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n F_{Diff} \quad S_F = \frac{S_D}{S_M}$$

n: Anzahl der Differenzfunktionen aus den Messwerten

Der Begriff der Strukturtreue bzw. der Formgenauigkeit ist zur Verdeutlichung in Abbildung 81 schematisch dargestellt.

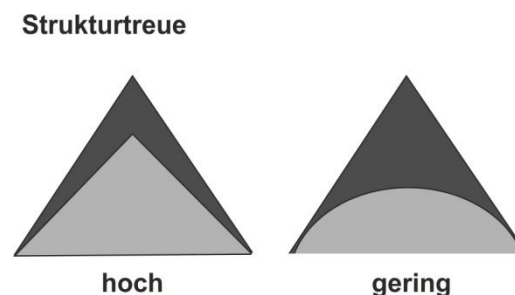


Abbildung 81: schematische Darstellung des Begriffs Strukturtreue bzw. Formgenauigkeit

Sowohl das partikelfreie als auch die partikelmodifizierten Tauchbeschichtungslacksysteme zeigen eine hohe Strukturtreue bzw. Formgenauigkeit hinsichtlich der übertragenen sinusoidalen Kreuzgitter- bzw. rechtwinkligen Säulenstruktur.

5.3.3 Thermisch induzierte Verdichtung

Zur Untersuchung des Einflusses der thermisch induzierten Verdichtung auf strukturierte Schichten wurden diese nach UV-Härtung bei 500 °C/1 h gehärtet. Zunächst wurde das partikelfreie Tauchbeschichtungslacksystem TBL410_0,4 untersucht und anschließend die gewonnenen Erkenntnisse auf die partikelmodifizierten Systeme übertragen. Eine Korrelation der Ergebnisse mit den planaren Schichtsystemen aus Kapitel 5.2 zeigt die Gemeinsamkeiten bzw. Unterschiede hinsichtlich Schrumpfverhalten auf. Weiterhin wurde der Einfluss der Masterstruktur auf das Verdichtungsverhalten der strukturierten Schichten erklärt.

5.3.3.1 Sinusoidale Kreuzgitterstruktur

Die bisherigen Untersuchungen an planaren Schichten haben gezeigt, dass während der thermischen Härtung des hybridpolymeren Tauchbeschichtungslacks TBL410_0,4 ein Schrumpf senkrecht zum Substrat stattfindet, was auf die Zersetzung der Organik zurückzuführen ist. Aufgrund des Schrumpfes entstehen innerhalb der Schicht Zugspannungen parallel zum Substrat, die zur Rissbildung führen können. Die innere Kohärenz der Schicht ist in diesem Fall zu gering, um der auftretenden Zugspannungen entgegenzuwirken. Aufgrund der geringen inneren Kohärenz des Tauchbeschichtungslacksystems TBL410_0,4 kann mit diesem als planare Schicht maximal eine kritische Schichtdicke von 800 nm erreicht werden (s. Kapitel 5.2.3.2).

Nachfolgende Ergebnisse zeigen dennoch die Möglichkeit, μm -tiefe Strukturen mit dem Tauchbeschichtungslacksystem TBL410_0,4 abzuprägen, da der Lack während des Prägevorgangs verdrängt und die Struktur des Silikonstempels aufgefüllt wird. Die Ergebnisse haben gezeigt, dass ausschließlich der planare Schichtanteil zwischen den periodisch angeordneten Konen die begrenzende Größe der sinusoidalen Kreuzgitterstruktur ist.

Abbildung 82 zeigt die Linienprofile einer strukturierten Schicht des Tauchbeschichtungslacksystems TBL410_0,4 nach UV-Härtung (Strukturtiefe: 2,3 μm) bzw. thermischer Härtung bei 500 °C/1 h (Strukturtiefe: 1,3 μm) mit gekennzeichnete Schrumpfrichtung.

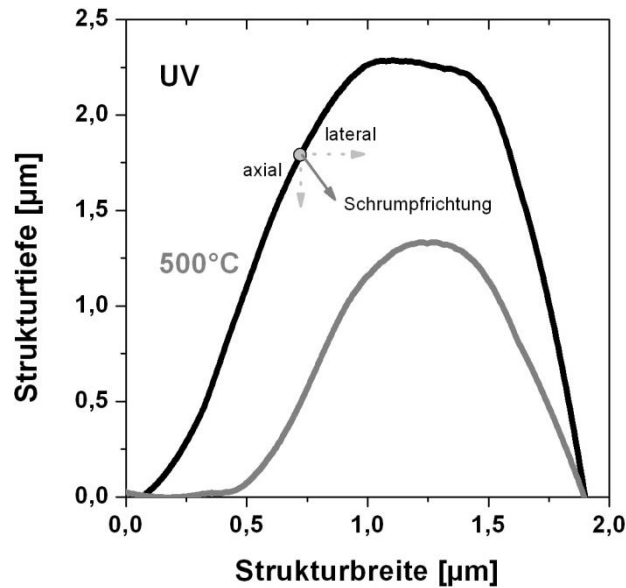


Abbildung 82: AFM-Linienprofil einer strukturierten Schicht des Tauchbeschichtungslacksystems TBL410_0,4 nach UV-Härtung bzw. thermischer Härtung bei 500 °C/1 h mit gekennzeichneter axialer bzw. lateraler Schrumpfrichtung

Strukturierte Schichten weisen analog den planaren Schichten während der thermischen Härtung aufgrund der Zersetzung der organischen Bestandteile einen Schrumpfung auf. Allerdings ist im Vergleich zu planaren Schichten ein abweichendes Schrumpfverhalten der strukturierten Schichten zu beobachten.

Planare Schichten können aufgrund der eingeschränkten Freiheitsgrade und der Fixierung an der Substratoberfläche ausschließlich in eine Richtung senkrecht zum Substrat schrumpfen (vgl. Kapitel 2.2). Dreidimensionale Strukturen zeigen dagegen einen Schrumpfung in dreidimensionaler Richtung, der sich in einen axialen und einen lateralen Schrumpfunganteil aufteilen lässt (s. Abbildung 82). Da die sinusoidale Kreuzgitterstruktur ausschließlich über den planaren Schichtanteil an die Substratoberfläche fixiert ist, kann der Schrumpfung der periodisch angeordneten Konen in unterschiedliche Freiheitsgrade erfolgen. Daher werden innerhalb einer strukturierten Schicht geringere Zugspannungen aufgebaut, die durch den dreidimensionalen Schrumpfung ausgeglichen werden können und somit die Tendenz zur Rissbildung minimieren.

Wird allerdings eine zu hohe Nassfilmdicke des Tauchbeschichtungslacksystems TBL410_0,4 zur Herstellung der strukturierten Schichten gewählt, ist der planare Schichtanteil unterhalb der dreidimensionalen Struktur größer als die kritische Schichtdicke des entsprechenden Tauchbeschichtungslacksystems und es treten Risse in den Tälern der Struktur auf, da dort die Zugspannung am größten ist und sich die Zugspannungen auf diesen Punkt konzentrieren. In diesem Bereich verhält sich eine strukturierte Schicht analog einer planaren Schicht und der

Schrumpfung erfolgt in axialer Richtung. Da durch Kondensationsreaktionen das Netzwerk in diesem Bereich bereits fixiert, aber noch nicht vollständig verdichtet ist, resultieren Zugspannungen aus dem Volumenschrumpfung, die durch die innere Kohärenz des Schichtmaterials nicht ausgeglichen werden können, es treten Risse auf. Abbildung 83 zeigt REM-Aufnahmen der sinusoidalen Kreuzgitterstruktur des Tauchbeschichtungslacksystems TBL410_0,4 in Abhängigkeit des planaren Schichtanteils unterhalb der periodisch angeordneten Konen nach thermischer Härtung bei 500 °C/1 h.

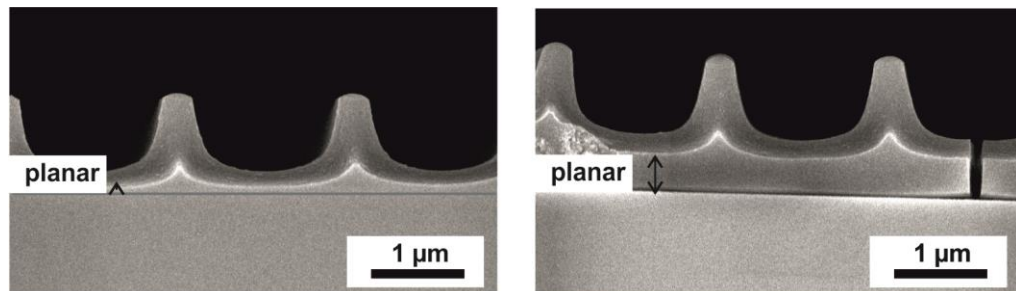


Abbildung 83: Strukturierte Schichten des Tauchbeschichtungslacksystems TBL410_0,4 in Abhängigkeit des planaren Schichtanteils zum Vergleich der Rissbildungstendenz; links: geringer planarer Schichtanteil, rechts: hoher planarer Schichtanteil

Die in Abbildung 83 dargestellten REM-Aufnahmen zeigen die Grenzen des Tauchbeschichtungslacksystems TBL410_0,4. Während bei einem geringen planaren Anteil einer strukturierten Schicht aufgrund einer geringen Nassfilmschichtdicke keine Risse in den Tälern der Strukturen auftreten, tritt bei einem hohen planaren Anteil der strukturierten Schicht aufgrund einer hohen Nassfilmschichtdicke nach thermischer Härtung bei 500 °C/1 h Rissbildung auf. Um eine rissfreie, strukturierte Schicht mit dem System TBL410_0,4 herstellen zu können, ist daher eine Nassfilmschichtdicke erforderlich, die einer Schichtdicke des planaren Schichtanteils zwischen den periodisch angeordneten Konen unterhalb der kritischen Schichtdicke des partikelfreien Systems entspricht. Gleichzeitig wird allerdings während des Strukturübertrags eine zu geringe Materialmenge zur Verfügung gestellt, so dass die Strukturtiefe des Linienprofils von 2,6 µm nicht vollständig abgebildet werden kann.

Zur Bestimmung des Strukturübertrags und des Schrumpfverhaltens der dreidimensionalen Struktur nach thermischer Härtung wurde eine Methode angewendet, die ausgehend vom zweidimensionalen Linienprofil der sinusoidalen Kreuzgitterstruktur eine genaue Auswertung der dreidimensionalen Struktureinheiten (Konen) erlaubt. Nachfolgend sind beispielhaft an einer UV-gehärteten und anschließend thermisch gehärteten Schicht (500 °C/1 h) die einzelnen Schritte der Auswertemethode dargestellt.

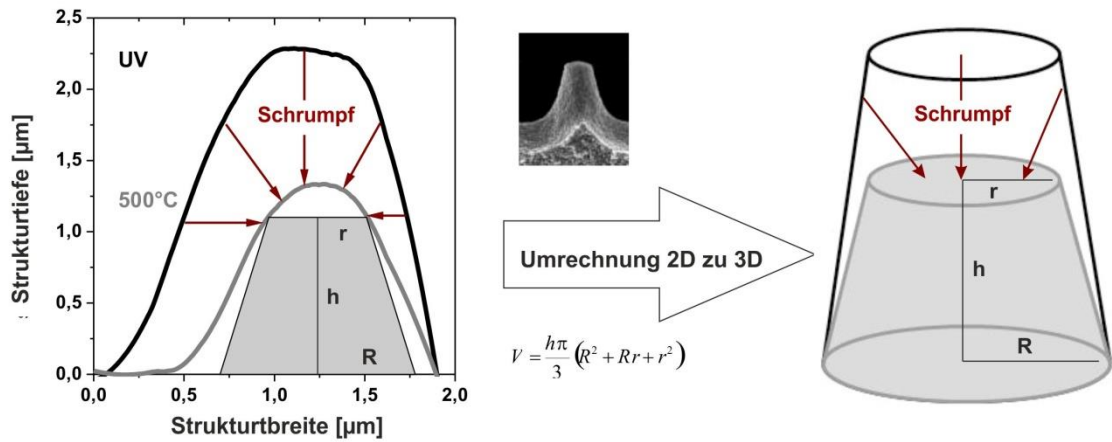


Abbildung 84: Berechnung des Strukturübertrags ausgehend von einem zweidimensionalen Linienprofil der strukturierten Schicht erhalten aus AFM-Messungen durch Annäherung mit einer Trapezfläche

Durch Integration kann die Fläche unter dem zweidimensionalen Linienprofil nach UV-Härtung bzw. thermischer Härtung bei 500 °C/1 h bestimmt und über ein Trapez angenähert werden (Abbildung 84, links). Die Abweichung der beiden Flächen liegt bei ca. 1 % und stimmt in erster Näherung überein. Über die Trapezfläche wird das Volumen eines Kegelstumpfs berechnet, das dem Volumen der einzelnen Konen der sinusoidalen Kreuzgitterstruktur gleicht. Mit der Auswertemethode über einen Kegelstumpf können somit das Volumen der einzelnen Konen und deren Schrumpfverhalten nach thermischer Härtung in dreidimensionaler Richtung bestimmt werden (Abbildung 84, rechts).

Tabelle 27 zeigt einen Vergleich der Fläche unter den Linienprofilen strukturierter Schichten basierend auf dem partikelfreien System nach thermischer Härtung bei 500 °C/1 h mit der entsprechenden angenäherten Trapezfläche. Untersuchungen der zweidimensionalen Linienprofile und der Annäherung durch eine Trapezfläche bestätigen die Gültigkeit der modellhaften Auswertemethode.

Tabelle 27: Vergleich der Flächen eines Linienprofils mit der Fläche eines Trapezes für das partikelfreie System; thermische Härtung: 500 °C/1 h; Schichtdicke vor Prägung und thermischer Härtung: 2 µm

System	Fläche Linienprofil [µm ²]	Fläche Trapez [µm ²]
reiner Binder	1,13	1,13

Alle nachfolgenden Untersuchungen und Diskussionen hinsichtlich der mit einem sinusoidalen Kreuzgitter strukturierten Schichten beruhen auf der vorgestellten Auswertemethode.

Der Strukturtreuefaktor S_F des zweidimensionalen Linienprofils (vgl. Kapitel 5.3.2) kann bei Verwendung der gezeigten Methode auf die dreidimensionale Struktur übertragen werden, da von einer gleichmäßigen Abnahme der Struktur in alle Raumrichtungen ausgegangen werden kann. Der Strukturtreuefaktor einer strukturierten Schicht des Tauchbeschichtungslacksystems TBL410_0,4 liegt nach thermischer Härtung bei 500 °C/1 h bei 71 %.

Neben dem Strukturtreuefaktor S_F wurde als weiterer Kennwert zur Untersuchung der thermischen Verdichtung einer strukturierten Schicht der Begriff Volumenschrumpfung eingeführt. Dieser umfasst die prozentuale Abnahme des Gesamtvolumens eines Konus, unabhängig in welcher Form oder Richtung der Schrumpfung stattgefunden hat und wird durch einen axialen und einen lateralen Schrumpfteil beschrieben. Zur Veranschaulichung zeigt Abbildung 85 eine schematische Darstellung des Begriffs Volumenschrumpfung.

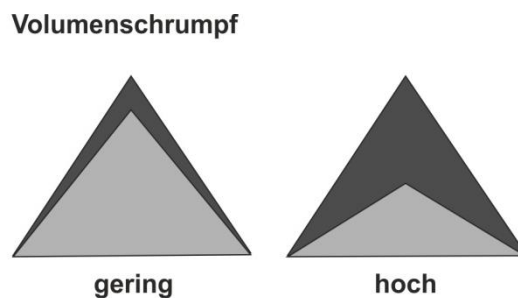


Abbildung 85: schematische Darstellung des Begriffs Volumenschrumpfung

Unter Verwendung der vorgestellten Auswertemethode zur Berechnung des Volumens der dreidimensionalen Struktur (s. Abbildung 84, S. 137) kann der Volumenschrumpfung des Tauchbeschichtungslacksystems TBL410_0,4 nach thermischer Härtung zu 64 % berechnet werden. Dieser teilt sich in einen axialen Anteil von 53 % und einen lateralen Anteil von 11 % auf. Im Vergleich zu einer planaren Schicht liegt der Schrumpfung einer strukturierten Schicht deutlich niedriger. Während eine planare Schicht um 76 % schrumpft, liegt der Schrumpfung einer strukturierten Schicht wie bereits gezeigt bei 64 %. Dieser Unterschied lässt sich auf ein verändertes Schrumpfung- und Verdichtungsverhalten einer strukturierten Schicht im Vergleich zu einer planaren Schicht erklären.

Da zur Herstellung einer planaren und einer strukturierten Schicht das gleiche Material verwendet wird, wird zunächst ein gleiches Verdichtungsverhalten des Materials erwartet. Aufgrund der höheren Anzahl an Freiheitsgraden einer strukturierten Schicht wird allerdings bereits während der UV-Härtung eine dreidimensionale Verdichtung der Struktur im oberen Be-

reich des Konus angenommen, das Material schrumpft in dreidimensionaler Richtung. Dies lässt sich zum einen auf die Vernetzung des organischen Netzwerkes, zum anderen auf die Entfernung des Lösungsmittels während der UV-Härtung zurückführen. Im Vergleich hierzu wird der durch UV-Härtung bedingte Schrumpf einer planaren Schicht aufgrund fehlender Freiheitsgrade als geringer angenommen. Dies resultiert in einem insgesamt höheren Volumenschrumpf einer planaren Schicht während der thermischen Verdichtung im Vergleich zu einer strukturierten Schicht, da die Volumenänderung zwischen UV-gehärtet und thermischer Härtung größer ist.

Wie bereits der Vergleich des Linienprofils einer strukturierten Schicht des partikelfreien Tauchbeschichtungslacksystems gezeigt hat (s. Abbildung 82, S. 135), liegt der Volumenschrumpf nach thermischer Härtung bei 500 °C/1 h bei 64 %. Zum einen bestätigt das Ergebnis die geringe thermische Stabilität des partikelfreien Systems, zum anderen zeigt es, dass das Ziel einer hohen Strukturtreue nach thermischer Härtung für eine Anwendung z.B. im Bereich der Photonik bzw. Photovoltaik nicht erreicht werden kann. Um eine hohe Strukturtreue und eine hohe Formgenauigkeit der abgeprägten Struktur zu gewährleisten, ist eine Reduzierung des axialen und des lateralen Schrumpfteils erforderlich. Untersuchungen an planaren Schichten haben bereits die Verringerung des Schrumpfes durch Einbau von anorganischen SiO₂-Partikeln in die Bindermatrix gezeigt. Analog den planaren Schichten wurden daher strukturierte Schichten basierend auf partikelmodifizierten hybridpolymeren Sol-Gel-Systemen hergestellt. Hierzu wurden die in Kapitel 5.2 diskutierten Tauchbeschichtungslacksysteme verwendet.

Einfluss Partikelanteil auf Strukturtreue

Zunächst erfolgte die Modifizierung analog den planaren Schichten durch den Einbau kugelförmiger SiO₂-Partikel in die Bindermatrix. Als Partikelanteile wurden 25 mass% und 40 mass% gewählt. Nachfolgende Abbildung 86 zeigt einen Vergleich der Linienprofile (aus AFM-Messungen) des Tauchbeschichtungslacksystems mit zwei partikelmodifizierten Systemen nach thermischer Härtung bei 500 °C/1 h.

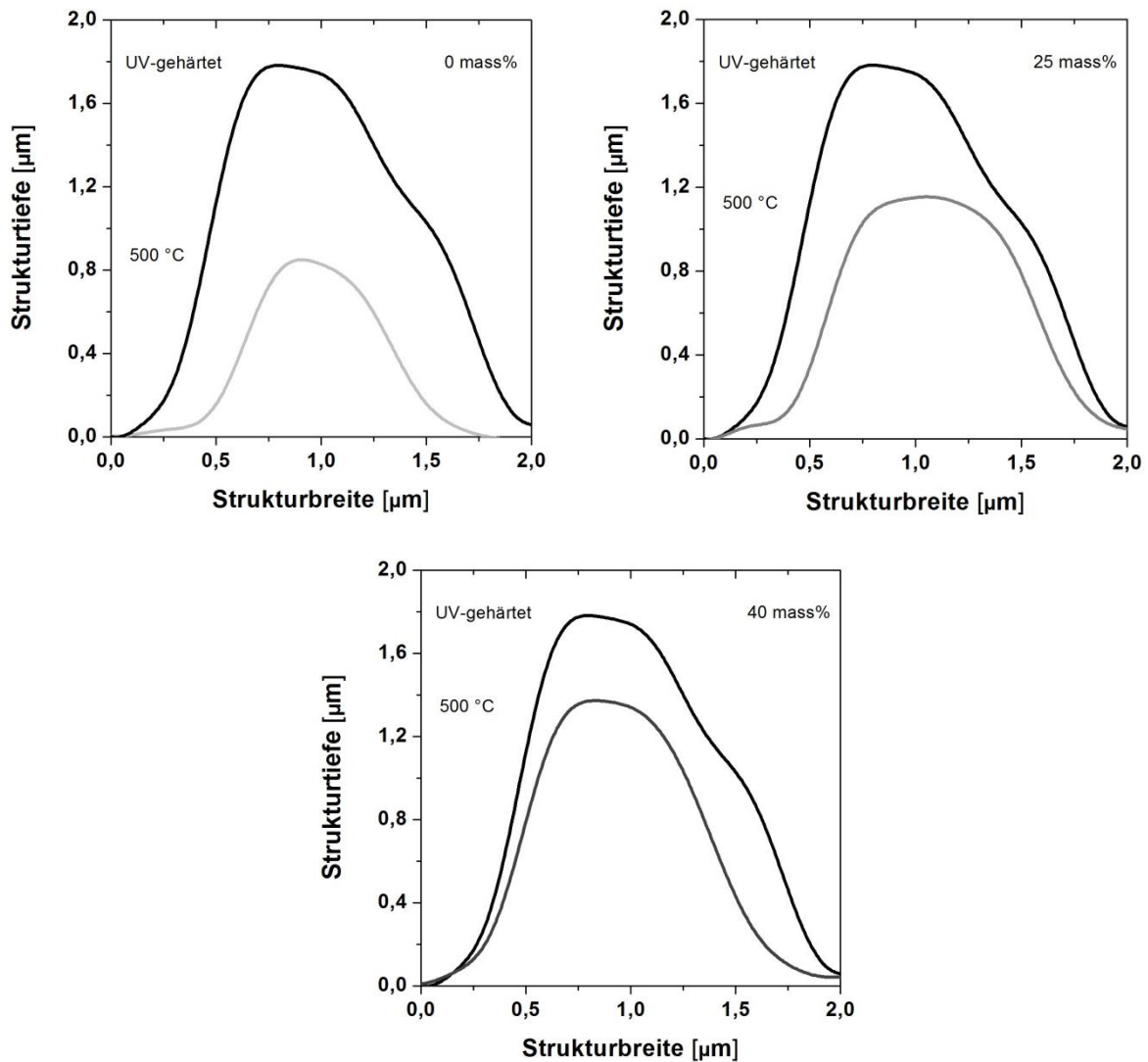


Abbildung 86: Vergleich der Linienprofile (aus AFM-Messungen) strukturierter Schichten hergestellt aus dem Tauchbeschichtungslacksystem TBL410_0,4 (0 mass%) und partikelmodifizierten Systemen mit einem Partikelanteil von 25 mass% bzw. 40 mass% nach thermischer Härtung bei 500 °C/1 h

Die dargestellten Linienprofile zeigen analog den planaren Schichten einen Schrumpf in Abhängigkeit des Partikelanteils: Je höher der Partikelanteil ist, desto geringer ist der dreidimensionale Schrumpf. Dies lässt sich auf einen geringeren organischen Anteil zurückführen, der durch Zersetzungsprozesse der organischen Bestandteile zum Schrumpf beiträgt. Der Volumenschrumpf des Tauchbeschichtungslacksystems TBL410_0,4 beträgt insgesamt 64 %. Mit einem Partikelanteil von 25 mass% reduziert sich dieser auf 41 %, mit einem Partikelanteil von 40 mass% auf 37 %. In Tabelle 28 sind die Ergebnisse zur Untersuchung der strukturierten Schichten hinsichtlich Strukturtreue, Volumenschrumpf mit axialem und lateralem Anteil und Aspektverhältnis dargestellt. Das Aspektverhältnis beschreibt das Verhältnis der Strukturtiefe zur Strukturbreite.

Tabelle 28: Vergleich der Strukturtreue und des Schrumpfverhaltens strukturierter Schichten hergestellt aus dem Tauchbeschichtungslacksystem TBL410_0,4 und partikelmodifizierten Systemen mit einem Partikelanteil von 25 mass% bzw. 40 mass%

Partikelanteil/- morphologie [mass%]	Struktur- treue [%]	Volumen- schrumpf [%]	axialer Schrumpf [%]	lateral Schrumpf [%]	Aspekt- verhältnis
0reiner Binder	71	64	53	13	0,42
25kugelförmig	78	41	38	11	0,57
40kugelförmig	85	37	24	8	0,68

Tabelle 28 zeigt eine Zunahme der Strukturtreue durch den Einbau kugelförmiger SiO₂-Partikel in die Bindermatrix in Abhängigkeit des Partikelgehalts. Der reine Binder führt zu einer Strukturtreue nach thermischer Härtung von 71 %. Mit einem Partikelanteil von 25 mass% steigt diese auf 78 % und mit einem Partikelanteil von 40 mass% auf 85 %. Der Volumenschrumpf der strukturierten Schichten verringert sich von 64 % auf 41 % bzw. 37 % in Abhängigkeit des Partikelanteils. Der axiale Schrumpfteil kann durch den Einbau kugelförmiger SiO₂-Partikel von 53 % für das partikelfreie Tauchbeschichtungslacksystem auf 38 % bzw. 24 % durch den Einbau von 25 mass% bzw. 40 mass% kugelförmiger SiO₂-Partikel reduziert werden, der laterale Schrumpfteil reduziert sich von 13 % über 11 % auf insgesamt 8 %. Das Aspektverhältnis nimmt nach thermischer Härtung bei 500 °C/1 h mit steigendem Partikelanteil zu und liegt bei 0,42 für das partikelfreie Tauchbeschichtungslacksystem, bei 0,57 für das System mit einem Partikelanteil von 25 mass% und bei 0,68 mit einem Partikelanteil von 40 mass%. Im Durchschnitt wurde die Strukturbreite bei halber Strukturtiefe anhand der Linienprofile aus den AFM-Messungen zu 0,8 µm bestimmt, was auf einen nahezu gleich stattfindenden lateralen Schrumpfteil der unterschiedlich partikelmodifizierten Systeme zurückzuführen ist. Vergleicht man das Verhältnis von axialem zu lateralem Schrumpf so nimmt das Verhältnis von 4 : 1 für das Tauchbeschichtungslacksystem TBL410_0,4, über 3,4 : 1 für das mit 25 mass% partikelmodifizierten Systems auf 3 : 1 für das 40 mass% partikelmodifizierte System ab. Folglich wird der axiale Schrumpfteil durch den Partikelanteil stärker reduziert als der laterale Schrumpfteil. Die Ergebnisse bestätigten allgemein betrachtet, dass durch den Einbau von kugelförmigen SiO₂-Partikeln der Volumenschrumpf reduziert und die Strukturtreue bzw. die Formhaltigkeit der strukturierten Schichten erhöht werden.

Abbildung 87 zeigt den Vergleich einer planaren Schicht mit einer strukturierten Schicht hinsichtlich Strukturtreue, Volumenschrumpf und axialem bzw. lateralem Schrumpfteil in Abhängigkeit des Partikelfüllgrads nach thermischer Härtung bei 500 °C/1 h.

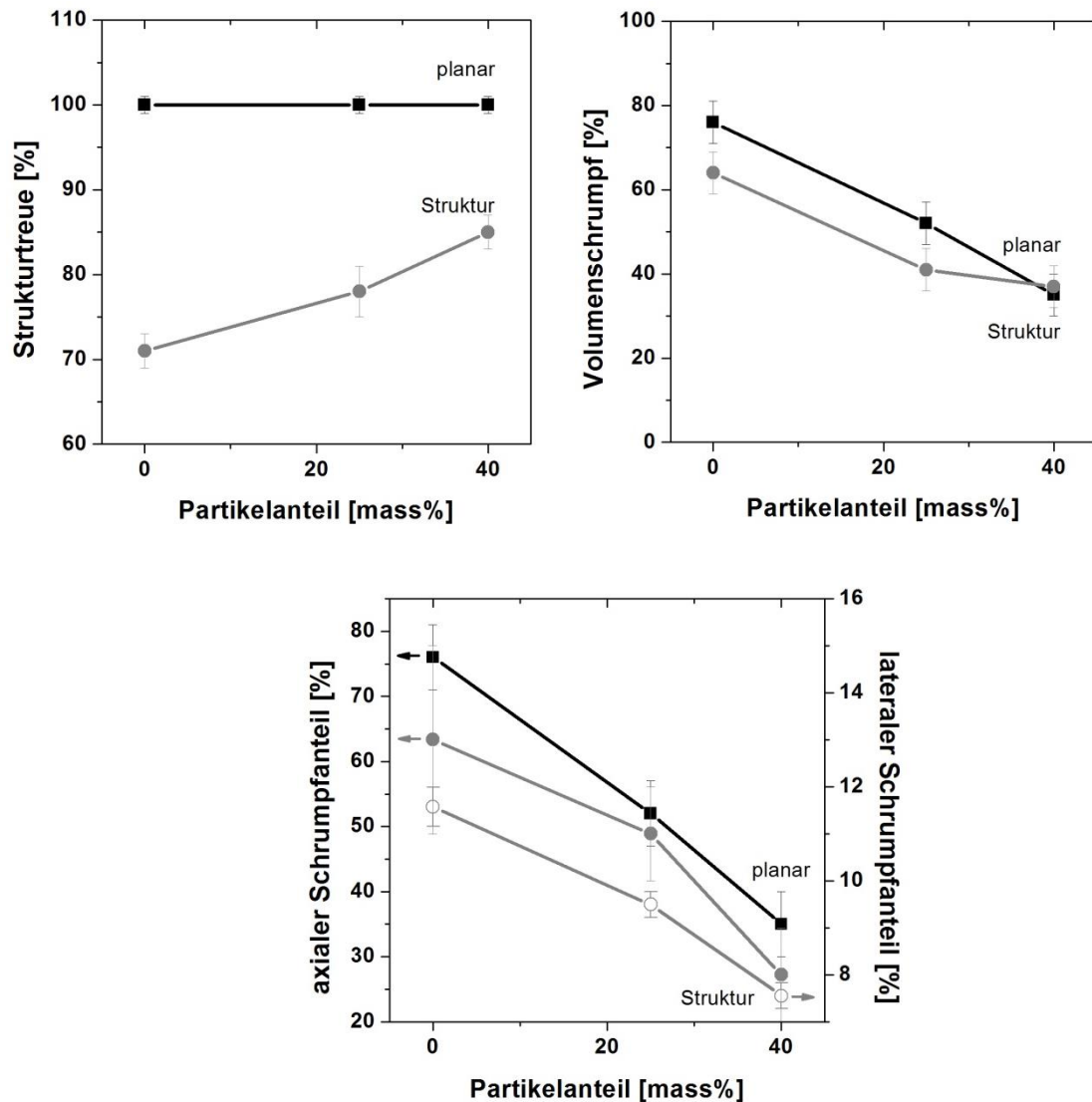


Abbildung 87: Vergleich einer planaren und einer strukturierten Schicht hinsichtlich Strukturtreue, Volumenschrumpf und axialem bzw. lateralem Schrumpfanteil nach thermischer Härtung bei 500 °C/1 h

Da der Schrumpf einer planaren Schicht ausschließlich in axialer Richtung stattfindet, ergibt sich eine Strukturtreue nach thermischer Härtung bei 500 °C/1 h von 100 %. Im Vergleich hierzu weisen die strukturierten Schichten eine insgesamt geringere Strukturtreue auf, die mit steigendem Partikelanteil zunimmt und sich auf den dreidimensionalen Schrumpfvorgang zurückführen lässt. Vergleicht man den Volumenschrumpf einer planaren Schicht mit dem Volumenschrumpf einer strukturierten Schicht, so lassen sich im Rahmen des Fehlers nur geringe Unterschiede feststellen. Da zur Schichtherstellung jeweils der gleiche Tauchbeschichtungslack verwendet wurde, kann zunächst ein gleiches Schrumpfverhalten der jeweiligen Systeme angenommen werden. Allerdings findet voraussichtlich bereits während der UV-Härtung ein dreidimensionaler Schrumpf aufgrund der Vernetzung des organischen Netzwerkes und der Entfer-

nung des Lösungsmittels statt. Dieser Schrumpfung ist aufgrund der ausschließlich axialen Schrumpfrichtung bei einer planaren Schicht geringer ausgeprägt, woraus sich folglich ein höherer Volumenschrumpfung einer planaren Schicht zwischen UV-Härtung und thermischer Härtung ergibt. Diese Tendenz zeigt sich allerdings nur, wenn das Material aufgrund eines hohen organischen Anteils stark verdichten bzw. schrumpfen kann. Mit einem geringeren organischen Anteil und hohem Partikelanteil nähert sich der Volumenschrumpfung einer strukturierten und planaren Schicht an. Der Vergleich des axialen Schrumpfteils einer planaren Schicht mit einer strukturierten Schicht ergibt einen gleichen Kurvenverlauf. Mit steigendem Partikelanteil nimmt der axiale Schrumpfung ab. Insgesamt liegt der axiale Schrumpfung einer strukturierten Schicht unterhalb einer planaren Schicht. Dies resultiert aus dem gleichzeitig ablaufenden lateralen Schrumpfung, der bei einer planaren Schicht nicht auftritt.

Als Fazit kann festgehalten werden: Analog den planaren Schichten zeigen strukturierte Schichten einen Schrumpfung in Abhängigkeit der thermischen Härtung bei 500 °C/1 h. Dieser findet in alle Raumrichtungen statt und teilt sich in einen axialen und lateralen Schrumpfung auf. Durch den Einbau von kugelförmigen SiO₂-Partikeln kann dieser deutlich reduziert werden, was auf die Mikrostruktur des Schichtmaterials zurückzuführen ist. Dabei kompensiert die Ausbildung von Poren den auftretenden Schrumpfung. Das veränderte Schrumpfungverhalten einer strukturierten Schicht im Vergleich zu einer planaren Schicht ermöglicht somit beispielsweise das Abprägen von 2,3 µm-tiefen Strukturen mit dem Tauchbeschichtungslack TBL410_0,4 trotz einer kritischen Schichtdicke von 800 nm.

Einfluss der Partikelmorphologie auf Strukturtreue

Mit dem Ziel, eine möglichst hohe Strukturtreue, Formhaltigkeit und einen geringen Schrumpfung der strukturierten Schichten für die Anwendung im Bereich der Photonik und Photovoltaik zu erreichen, wurde analog den planaren Schichten eine weitere Modifizierung des Materials mit verzweigten SiO₂-Partikeln durchgeführt. Untersuchungen an planaren Schichten haben bereits gezeigt, dass durch Modifizierung des Materials mit einer verzweigten SiO₂-Partikelmorphologie das Schrumpfungverhalten der Schichtsysteme während der thermischen Härtung aufgrund der höheren Porosität weiterhin reduziert und die innere Kohärenz somit erhöht werden kann. Nachfolgende Abbildung 88 zeigt den Vergleich zweier strukturierter Schichten basierend auf einem partikelmodifizierten System mit kugelförmiger bzw. verzweigter SiO₂-Partikelmorphologie bei einem konstanten Partikelanteil von 40 mass%.

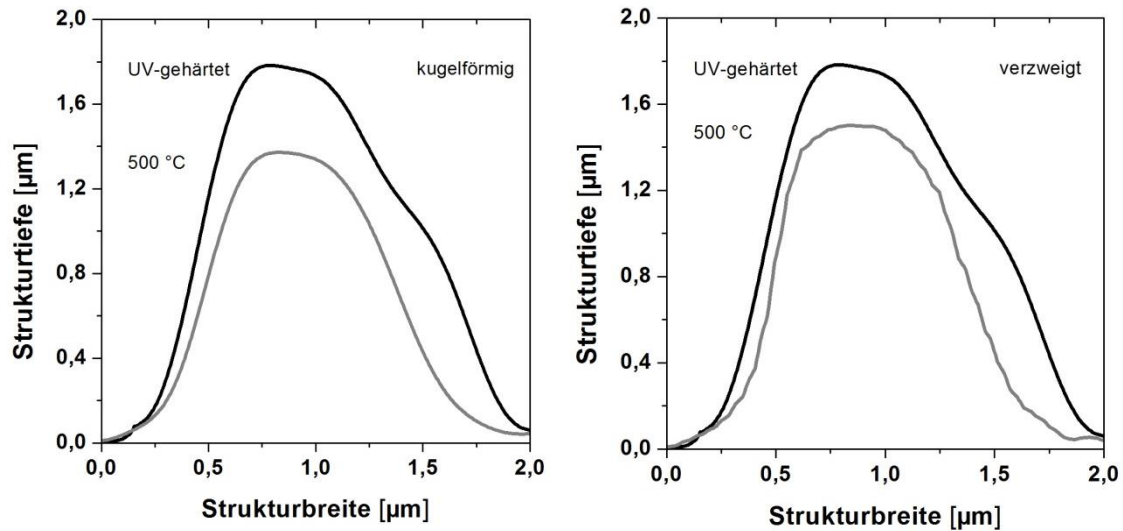


Abbildung 88: Vergleich der Linienprofile (aus AFM-Messung) strukturierter Schichten hergestellt aus partikelmodifizierten Systemen mit verzweigter bzw. kugelförmiger Partikelmorphologie und einem Partikelanteil von 40 mass% nach thermischer Härtung bei 500 °C/1 h

Die dargestellten Linienprofile (aus AFM-Messungen) zeigen eine weitere Reduzierung des Schrumpfes durch den Einbau von verzweigten SiO₂-Partikeln anstelle von kugelförmigen SiO₂-Partikeln. Nach thermischer Härtung bei 500 °C/1 h wird der Schrumpf von 37 % durch die Verwendung der verzweigten Partikelmorphologie auf 17 % verringert.

Tabelle 29 zeigt den Vergleich der untersuchten strukturierten Schichten hinsichtlich Strukturtreue, Schrumpf und Aspektverhältnis in Abhängigkeit der Partikelmorphologie bei einem konstanten Partikelanteil von 40 mass%.

Tabelle 29: Vergleich der Strukturtreue und des Schrumpfverhaltens strukturierter Schichten hergestellt aus partikelmodifizierten Systemen mit verzweigter bzw. kugelförmiger Partikelmorphologie und einem Partikelanteil von 40 mass%

Partikelanteil/- morphologie [mass%]	Struktur- treue [%]	Volumen- schrumpf [%]	axialer Schrumpf [%]	lateraler Schrumpf [%]	Aspekt- verhältnis
40 _{kugelförmig}	85	37	24	8	0,68
40 _{verzweigt}	91	17	16	1,5	0,75

Durch den Einbau von verzweigten SiO₂-Partikeln erhöht sich die Strukturtreue von 85 % auf 91 %, gleichzeitig reduziert sich der Schrumpf von 37 % auf 17 %. Der axiale Schrumpfteil liegt nach thermischer Härtung bei 500 °C/1 h bei maximal 16 %, der laterale Schrumpfteil verrin-

gert sich auf 1,5 %. Ein Vergleich der beiden Aspektverhältnisse zeigt, dass durch eine verzweigte Partikelmorphologie dieses von 0,68 auf 0,72 erhöht werden kann. Während das Verhältnis von axialem zu lateralem Schrumpf bei Verwendung von kugelförmigen SiO₂-Partikeln 3 : 1 beträgt, erhöht sich dieses bei Verwendung von verzweigten SiO₂-Partikeln auf 10 : 1, da nahezu kein lateraler Schrumpf der Struktur mehr stattfindet. Aufgrund der verzweigten Partikelmorphologie weist das Material eine höhere Porosität auf (vgl. Kapitel 5.2.3.3.4). Diese führt zu einer höheren inneren Kohärenz und kompensiert dadurch den während der thermischen Härtung auftretenden Schrumpf und Zugspannungen. Weiterhin können sich die verzweigten SiO₂-Partikel während der thermischen Härtung nicht gegeneinander verschieben und analog den kugelförmigen SiO₂-Partikeln dicht packen, wodurch sich ein geringerer Volumenschrumpf ergibt.

5.3.3.2 Rechtwinklige Säulenstruktur

Um das Schrumpfverhalten von strukturierten Schichten basierend auf den Tauchbeschichtungslacksystemen im Detail erklären zu können, wurden in der vorliegenden Arbeit neben sinusoidalen Kreuzgitterstrukturen die bereits in Kapitel 5.3.1.1 vorgestellten rechtwinkligen Säulenstrukturen mit einer Strukturtiefe von 7 µm hinsichtlich Strukturübertrag und Strukturtreue untersucht und charakterisiert.

Die Auswertung der geprägten Säulenstruktur erfolgte über die grafische Auswertung von REM-Aufnahmen, da AFM-Messungen aufgrund der hohen Strukturtiefe nicht möglich sind. Trotz des hohen Aspektverhältnisses der AFM-Spitzen von 5 : 1 war es nicht möglich, die Täler der Struktur fehlerfrei zu vermessen. Nachfolgend sind REM-Aufnahmen einer mit kugelförmigen SiO₂-Partikeln modifizierten strukturierten Schicht mit einem Partikelanteil von 25 mass% nach UV-Härtung (links) und thermischer Härtung bei 500 °C/1 h (Mitte) dargestellt. Eine REM-Aufnahme im 45°-Winkel zeigt eine Übersicht der strukturierten Schicht (rechts).

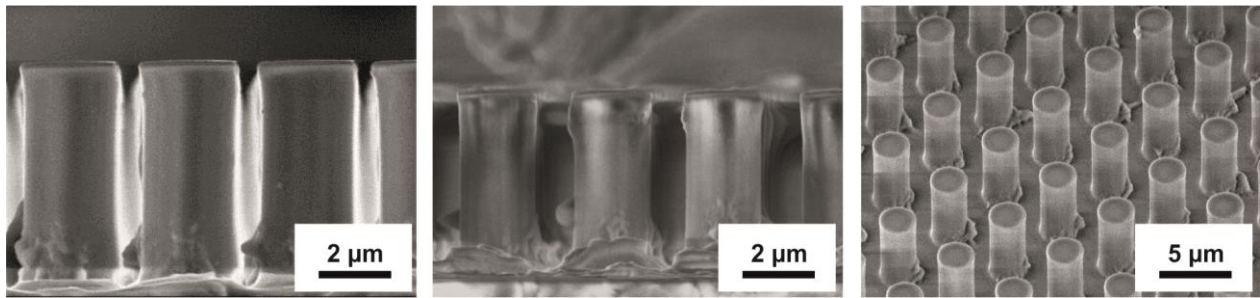


Abbildung 89: REM-Aufnahmen einer strukturierten Schicht mit einem Partikelanteil von 25 mass% kugelförmiger SiO₂-Partikel nach UV-Härtung (links) und thermischer Härtung bei 500 °C/1 h (Mitte); REM-Aufnahme der strukturierten Schicht im 45°-Winkel nach thermischer Härtung bei 500 °C/1 h (rechts)

Der Vergleich der beiden REM-Aufnahmen in Abbildung 89 zeigt den Erhalt der Formtreue der Säulenstruktur nach thermischer Härtung bei 500 °C/1 h. Es zeigen sich keine abgerundeten Ecken bzw. ein Zusammenschrumpfen der einzelnen Säulen, die rechtwinklige Struktur bleibt erhalten. Analog der bereits untersuchten sinusoidalen Kreuzgitterstruktur findet ein Schrumpf in axialer und lateraler Richtung statt. Eine Rissbildung in den Tälern der einzelnen Säulen ist nicht zu beobachten (vgl. Abbildung 89 rechts). In Abbildung 90 ist der Schrumpfvorgang der Säulenstruktur schematisch dargestellt.

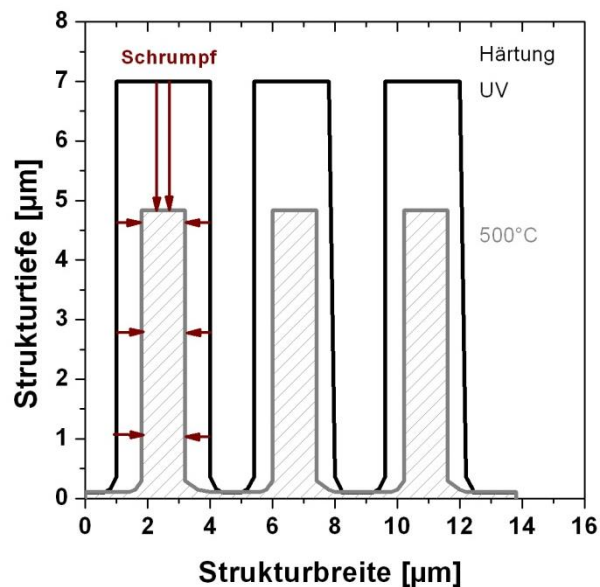


Abbildung 90: schematische Darstellung des Schrumpfvorgangs einer rechtwinkligen Säulenstruktur mit einem Partikelanteil von 25 mass% kugelförmiger SiO₂-Partikel nach UV-Härtung und thermischer Härtung bei 500°C/1 h; axialer und lateraler Schrumpfannteil sind durch rote Pfeile gekennzeichnet

Neben dem partikelmodifizierten System mit einem Partikelanteil von 25 mass% und einer kugelförmigen Partikelmorphologie wurden die Systeme mit einem Partikelanteil von 0 mass%

bzw. 40 mass% und einer verzweigten Partikelmorphologie untersucht. Diese Systeme zeigen die gleiche Tendenz hinsichtlich Schrumpfverhalten analog der sinusoidalen Kreuzgitterstruktur. Ein Abrunden der Ecken bzw. eine Rissbildung in den Tälern der Struktur sind nicht zu beobachten, der Schrumpfung findet in axialer und lateraler Richtung in einem konstanten Verhältnis statt, wobei der axiale Schrumpfunganteil überwiegt. In Tabelle 30 ist eine Zusammenfassung der untersuchten Systeme nach thermischer Härtung bei 500 °C/1 h aufgeführt.

Tabelle 30: Vergleich strukturierter Schichten mit rechtwinkliger Säulenstruktur hinsichtlich Schrumpfverhalten in Abhängigkeit des Partikelanteils (0 mass%, 25 mass%, 40 mass%) und der Partikelmorphologie (kugelförmig, verzweigt) nach thermischer Härtung bei 500 °C/1 h

Partikelanteil/- morphologie [mass%]	Volumen- schrumpfung [%]	axialer Schrumpfung [%]	lateraler Schrumpfung [%]	Verhältnis axial/lateral
0	77	44	36	1,2
25 _{kugelförmig}	50	24	19	1,3
40 _{kugelförmig}	41	18	15	1,2
25 _{verzweigt}	26	10	8	1,3
40 _{verzweigt}	17	9	7	1,3

Die in Tabelle 30 dargestellten Ergebnisse bestätigen, dass der Schrumpfung durch den Einbau von anorganischen SiO₂-Partikeln reduziert werden kann. Wie bereits diskutiert, verringert sich der Schrumpfung durch Erhöhung des Partikelanteils und es besteht ein Einfluss der Partikelmorphologie. Durch den Einbau von kugelförmigen SiO₂-Partikeln kann der Volumenschrumpfung von 77 % auf 50 % mit einem Partikelanteil von 25 mass% und auf 41 % mit einem Partikelanteil von 40 mass% reduziert werden. Der axiale Schrumpfunganteil beträgt 24 %, der laterale Schrumpfunganteil 19 %. Das Verhältnis von axialem zu lateralem Schrumpfung liegt bei 1,3. Durch den Einbau von verzweigten SiO₂-Partikeln kann der Volumenschrumpfung mit einem Partikelanteil von 40 mass% weiterhin auf 17 % reduziert werden. Der axiale Schrumpfunganteil beträgt 9 %, der laterale Schrumpfunganteil 7 %. Das Verhältnis von axialem zu lateralem Schrumpfunganteil beträgt für die untersuchten strukturierten Schichten ca. 1,3. Eine vollständige Eliminierung des lateralen Schrumpfunganteils ist trotz weiterer Erhöhung des Partikelanteils nicht möglich, da in diesem Fall die Prägnanz des Nassfilms nicht mehr gewährleistet ist und der Strukturübertrag unvollständig erfolgt.

Abbildung 91 zeigt einen Vergleich der sinusoidalen Kreuzgitterstruktur mit der rechtwinkligen Säulenstruktur hinsichtlich Strukturtreue, Volumenschrumpfung und axialem bzw. lateralem

Schrumpfteil in Abhängigkeit des Partikelanteils mit einer verzweigten Partikelmorphologie nach thermischer Härtung bei 500 °C/1 h.

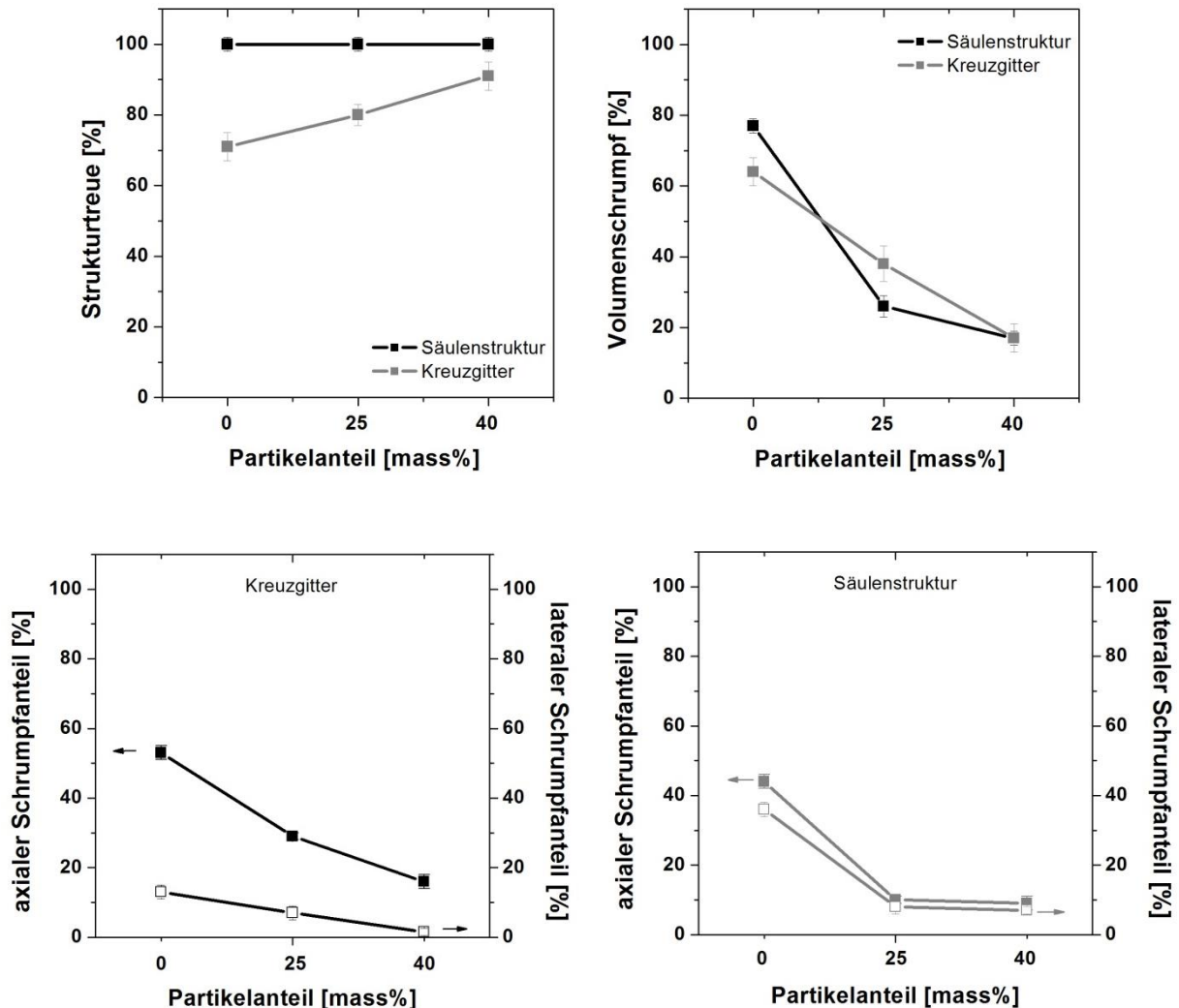


Abbildung 91: Vergleich der sinusoidalen Kreuzgitterstruktur mit der rechtwinkligen Säulenstruktur hinsichtlich Strukturtreue, Volumenschrumpfung und axialem bzw. lateralem Schrumpfteil in Abhängigkeit des Partikelanteils mit verzweigter Partikelmorphologie; thermische Härtung: 500 °C/1 h

Insgesamt weist die rechtwinklige Säulenstruktur eine höhere Strukturtreue als die sinusoidale Kreuzgitterstruktur auf. Der Volumenschrumpfung zeigt tendenziell für beide Strukturgeometrien den gleichen Kurvenverlauf und unterscheidet sich nur geringfügig. Generell überwiegt bei beiden Strukturgeometrien der axiale den lateralen Schrumpfteil und nimmt mit steigendem Partikelanteil ab. Allerdings liegt der laterale Schrumpfteil der rechtwinkligen Säulenstruktur nur geringfügig unterhalb des axialen Schrumpfteils, was auf einen gleichmäßigen Schrumpfvorgang in einem konstanten Verhältnis hinweist. Dagegen findet bei der sinusoidalen Kreuzgitterstruktur überwiegend ein axialer Schrumpfung als ein lateraler Schrumpfung statt, die sich mit steigendem Partikelanteil annähern.

Aus den Ergebnissen können folgende Annahmen getroffen werden: Generell verhält sich die rechtwinklige Säulenstruktur analog einer sinusoidalen Kreuzgitterstruktur. Während der thermischen Härtung bei 500 °C/1 h findet ein Schrumpfung in dreidimensionaler Richtung statt. Das konstante Verhältnis von axialem zu lateralem Schrumpfunganteil der rechtwinkligen Säulenstruktur zeigt, dass der Schrumpfung gleichmäßig in drei Raumrichtungen stattfindet, wobei der axiale dem lateralen Schrumpfunganteil überwiegt. Ist der Flankenwinkel der untersuchten Struktur $< 90^\circ$ (vgl. sinusoidale Kreuzgitterstruktur) ändert sich das Verhältnis von axialem zu lateralem Schrumpfunganteil. In diesem Fall kann durch den Einbau verzweigter SiO₂-Partikel der laterale Schrumpfunganteil nahezu eliminiert werden. Je geringer der Flankenwinkel der abgebildeten dreidimensionalen Struktur, desto höher ist der axiale Schrumpfunganteil. Eine planare Schicht weist keinen Flankenwinkel auf, daraus resultiert ausschließlich ein axialer Schrumpfungvorgang. Neben dem Flankenwinkel beeinflusst das Verhältnis der Strukturtiefe zu Strukturbreite den Schrumpfungvorgang. Liegt dieses < 1 , überwiegt der axiale Schrumpfunganteil. Bei Werten > 1 wird ein Verhältnis von axialem Schrumpfung zu lateralem Schrumpfung von nahezu 1 : 1 erreicht. Nachfolgende Abbildung 92 zeigt den Einfluss des Flankenwinkels der abgebildeten Struktur auf das Verhältnis von axialem zu lateralem Schrumpfung nach thermischer Härtung bei 500 °C/1 h.

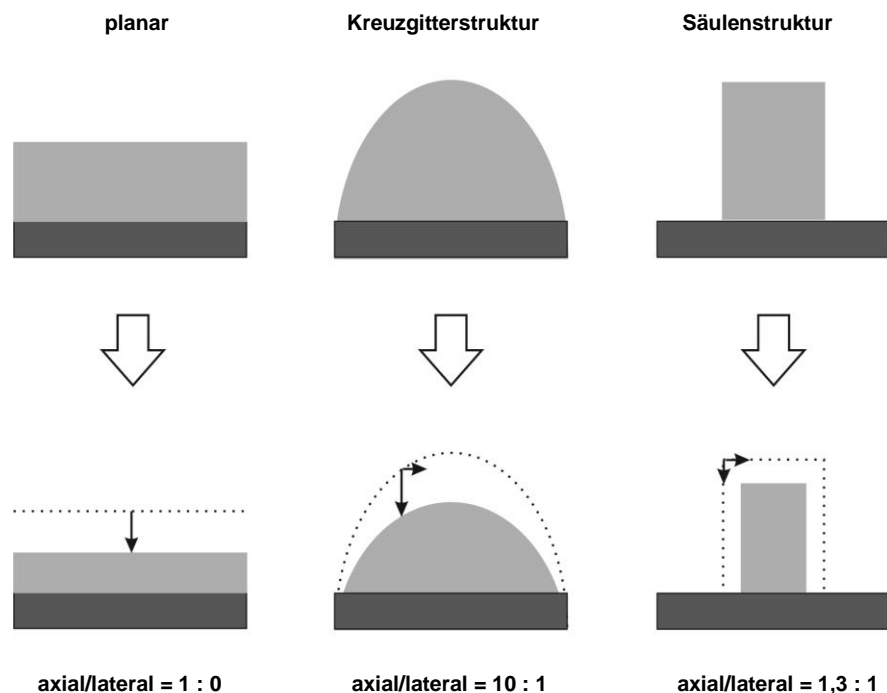


Abbildung 92: schematische Darstellung der axialen und lateralen Schrumpfunganteile in Abhängigkeit des Flankenwinkels der dreidimensionalen Strukturen während der thermischen Härtung bei 500 °C/1 h

Ein weiterer Einflussfaktor auf das Schrumpfungverhalten in Abhängigkeit der dreidimensionalen Struktur ist der planare Schichtanteil unterhalb der einzelnen Struktureinheiten. Die rechtwinklige Säulenstruktur bestätigt das Abprägen von Strukturweiten größer der kritischen Schichtdi-

cke, da der planare Schichtanteil zwischen den Struktureinheiten deutlich unterhalb der kritischen Schichtdicke liegt.

Zusammenfassend kann Folgendes festgehalten werden: Planare Schichten weisen ein ausschließlich anisotropes Schrumpfverhalten auf, da dieses senkrecht zum Substrat in eine Richtung stattfindet. Dagegen zeigt die rechtwinklige Säulenstruktur ein nahezu isotropes Schrumpfverhalten, da dieses gleichmäßig in alle Raumrichtungen stattfindet. Die sinusoidale Kreuzgitterstruktur zeigt ein Schrumpfverhalten zwischen den beiden anderen Strukturen, wobei eher ein isotroper Schrumpf angenommen werden kann.

5.3.4 Zusammenfassung

Die Ergebnisse zur Strukturierung des Tauchbeschichtungslacks TBL41_0,4 zeigen analog den planaren Schichten aufgrund der gleichen Mikrostruktur des Materials die gleichen Tendenzen hinsichtlich Schrumpf in Abhängigkeit des Partikelanteils und der Partikelmorphologie. Je höher der anorganische Anteil des Systems gewählt wird, desto geringer ist der Schrumpf während der thermischen Härtung bei 500 °C/1 h. Mit einer verzweigten Partikelmorphologie wird die höchste Strukturtreue erreicht. Strukturierte Schichten weisen allerdings ein verändertes Schrumpfverhalten im Vergleich zu planaren Schichten auf. Während planare Schichten ausschließlich in axialer Richtung schrumpfen, findet der Schrumpf einer strukturierten Schicht in dreidimensionaler Richtung statt und teilt sich in einen axialen und einen lateralen Schrumpfanteil auf. Die resultierenden Spannungen können durch den dreidimensionalen Schrumpf der strukturierten Schicht ausgeglichen werden, und es werden rissfreie, strukturierte Schichten mit einer Strukturtiefe größer als die entsprechende kritische Schichtdicke der planaren Schichten erzielt.

Durch den Einbau von anorganischen SiO₂-Partikeln mit einer verzweigten Partikelmorphologie und einem Partikelanteil von 40 mass% konnte eine Strukturtreue von 91 % für die sinusoidale Kreuzgitterstruktur erreicht werden. Werden kugelförmige SiO₂-Partikel bzw. ein geringerer Partikelanteil gewählt, zeigt sich ein deutlich höherer Schrumpfanteil bzw. eine geringere Formtreue, was für die Anwendung der strukturierten Schichten im Bereich der Photovoltaik bzw. Photonik nicht geeignet ist.

6. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschreibt die Entwicklung von SiO₂-basierten nano- und mikroskalig strukturierten Schichten, welche eine Temperaturstabilität > 500 °C sowie eine Strukturtreue > 90 % aufzeigen. Diese wurden unter Verwendung von hybridpolymeren, partikelmodifizierten Sol-Gel-Vorstufen via UV-basierter Nanoimprintlithographie (UV-NIL) hergestellt. Der Einfluss chemischer und verfahrenstechnischer Syntheseparameter auf die anorganische Netzwerkbildung der flüssigen Vorstufe (hybridpolymerer Binder), die Polymerisation und Verdichtung der hybridpolymeren Sol-Gel-Schichten während der thermischen Härtung sowie deren Strukturierung via UV-NIL wurden im Detail untersucht und die erhaltenen Zusammenhänge mit den resultierenden Materialeigenschaften korreliert. Dabei dienten die Kenntnisse hinsichtlich des Schrumpf- und Verdichtungsverhaltens von planaren Schichten als Basis für die daraus hergestellten, strukturierten Schichten.

Hierzu wurde ein UV-härtbares, partikelmodifiziertes Sol-Gel-System entwickelt, das eine flexible Einstellung des anorganischen Kondensationsgrades unabhängig vom Partikelanteil erlaubte. Die Herstellung erfolgte aus zwei Komponenten: 1) hybridpolymerer Binder auf Basis der molekulardispersen Vorstufen 3-Glycidoxypropyltriethoxysilan (GPTES) und Tetraethoxysilan (TEOS), 2) kolloiddisperse, alkoholische SiO₂-Partikeldispersion mit kugelförmiger bzw. verzweigter Partikelmorphologie. Die Partikelmodifikation erfolgte nach abgeschlossener Hydrolyse- und Kondensationsreaktion des hybridpolymeren Binders.

Durch geeignete Wahl der Vorstufenchemie und entsprechender Syntheseparameter konnten gezielt die anorganische Netzwerkstruktur des hybridpolymeren Binders eingestellt und daraus ein Modell für die anorganische Netzwerkbildung entwickelt werden. Untersuchungen der anorganischen Netzwerkbildung zeigten einen deutlichen Einfluss des eingesetzten ROR-Wertes (Wassergehalt) bzw. Lösungsmittelgehalts auf die Langzeitstabilität und Viskosität des hybridpolymeren Binders. Dabei lieferten niedrige ROR-Werte (ROR = 0,2 bzw. 0,4) vorwiegend eine kettenförmige Netzwerkstruktur bestehend aus hydrolysierten und partiell kondensierten Monomeren. Mit steigendem ROR-Wert (ROR = 0,5 bzw. 1,0) nahm dagegen der dreidimensionale Charakter des anorganischen Netzwerkes zu. Weiterhin konnte gezeigt werden: Je höher der ROR-Wert gewählt wird, desto geringer ist die Topfzeit bzw. desto höher ist die Viskosität des Binders. Ein hoher Lösungsmittelgehalt führte dagegen zu einer hohen Langzeitstabilität, einer geringen Viskosität und Umlagerung des anorganischen Netzwerkes. Aus den Ergebnissen ergab sich ein variables Baukastensystem mit anorganischen Vernetzungsgraden zwischen 10 % und 58 % sowie Langzeitstabilitäten zwischen einem Tag und > 3 Monaten. Als Standard wurde für die flüssige Vorstufe ein ROR-Wert von 0,4 festgelegt, der einem anorganischen Vernetzungsgrad von 23 % und einer Topfzeit von > 3 Monaten entsprach. Die Partikelmodifikation

zeigte dabei keinen Einfluss auf die resultierenden Eigenschaften wie Langzeitstabilität bzw. Viskosität der flüssigen Vorstufe. Hierdurch konnte ein UV-härtbares Sol-Gel-System mit einem Partikelanteil bis 80 % und einer Topfzeit von > 5 Monaten hergestellt werden.

Die Polymerisation, Verdichtung und Mikrostruktur der hybridpolymeren Vorstufe wurde an über Tauchbeschichtung hergestellten Schichtsystemen untersucht.

Dabei konnte ein Einfluss des UV-Startergehalts und des thermischen Nachhärtens auf die organische Netzwerkbildung nachgewiesen werden. Es konnten Schichten mit einem maximalen organischem Umsetzungsgrad von 81 % hergestellt werden. Weiterhin zeigte sich eine direkte Korrelation des organischen Umsetzungsgrades mit der resultierenden mechanischen Stabilität der Schicht: Je höher der organische Umsetzungsgrad war, desto höher war die mechanische Stabilität. Ein Einfluss der UV-Härtungszeit auf den organischen Umsetzungsgrad bzw. auf die mechanische Stabilität konnte nicht festgestellt werden. Aus den Ergebnissen konnte ein Modell für die organische Netzwerkstruktur aufgestellt werden, die aus organischen Bindungen sowie nicht vollständig vernetzten organischen Funktionalitäten (Epoxygruppen) aufgebaut ist.

Durch den Einbau der anorganischen SiO₂-Partikel in die hybridpolymere Bindermatrix konnte der Schichtschumpf reduziert werden. Dabei zeigte sich eine deutliche Abhängigkeit des Partikelanteils: Je höher der anorganische Anteil in Form von SiO₂-Partikeln in der Schicht ist, desto geringer ist der Schichtschumpf. Als Standard wurde ein Partikelanteil von 40 mass% festgelegt. Der Schichtschumpf einer partikelfreien Schicht (Schumpf: 76 %) konnte somit durch die Partikelmodifikation mit einer kugelförmigen Partikelmorphologie auf 38 % und mit einer verzweigten Partikelmorphologie auf 24 % reduziert werden. Gleichzeitig wurde aufgrund der Partikelmodifikation eine poröse Mikrostruktur nachgewiesen, die überwiegend aus der Anordnung der SiO₂-Partikel resultierte. Die Gesamtporosität der partikelmodifizierten Schichtsysteme erhöhte sich im Vergleich zum partikelfreien Schichtsystem (Porosität: 13 %) auf 35 % mit einer kugelförmigen und auf 41 % mit einer verzweigten Partikelmorphologie. Der Unterschied von 6 % konnte mit der Anordnung der anorganischen SiO₂-Partikel und den daraus entstandenen Hohlräumen erklärt werden. Dabei zeigte sich, dass der Schichtschumpf durch Ausbildung einer porösen Mikrostruktur kompensiert werden kann. Das Schichtsystem mit dem geringsten Schumpf wies die höchste Porosität auf.

Weiterhin wurde ein Zusammenhang zwischen dem Partikelanteil, dem Schichtschumpf und den auftretenden Zugspannungen innerhalb der Schicht nachgewiesen. Mit einem hohen Partikelanteil konnte der Schichtschumpf und somit auch die auftretenden Spannungen reduziert werden. Es zeigte sich außerdem eine Korrelation der reduzierten Zugspannung mit der kritischen Schichtdicke der untersuchten Schichtsysteme. Mit einer kugelförmigen Partikelmorphologie konnte eine kritische Schichtdicke von 2,5 µm und mit einer verzweigten Partikelmorpho-

logie 6,5 μm erreicht werden. Der Einfluss der Partikelmorphologie auf die kritische Schichtdicke konnte mit der Erhöhung der inneren Kohärenz des Schichtsystems erklärt werden.

Unter Verwendung der entwickelten flüssigen Vorstufe konnten periodische sinusoidale Kreuzgitterstrukturen (Strukturtiefe: 2,6 μm – 3,0 μm) und rechtwinklige Säulenstrukturen (Strukturtiefe: 7 μm) repliziert werden. Zur Interpretation des Schrumpf- und Verdichtungsverhaltens der dreidimensionalen Strukturen wurde eine modellhafte Auswertemethode angewendet und die erhaltenen Ergebnisse mit dem Volumenschrumpf und der Strukturgenauigkeit der dreidimensionalen Struktur korreliert. Insgesamt bestätigten die Ergebnisse der strukturierten Schichten die Untersuchungen der planaren Schichten. Durch den Einbau von anorganischen SiO_2 -Partikeln konnte der Schrumpf einer dreidimensionalen Struktur reduziert werden. Eine verzweigte Partikelmorphologie zeigte dabei einen größeren Einfluss als eine kugelförmige Morphologie. Die Mikrostruktur einer strukturierten Schicht unterschied sich dabei nicht von der einer planaren Schicht.

Die strukturierten Schichten zeigten allerdings im Vergleich zu planaren Schichten ein verändertes und gleichzeitig reduziertes Schrumpfverhalten. Dies konnte auf die höhere Anzahl an Freiheitsgraden des Schrumpfvorgangs der dreidimensionalen Struktur in axialer und lateraler Richtung im Vergleich zu einer planaren Schicht (ausschließlich axiale Richtung) zurückgeführt werden. Somit konnten mit einer verzweigten SiO_2 -Partikelmorphologie sinusoidale Kreuzgitterstrukturen mit einem maximalen Volumenschrumpf von 17 % (16 % axialer, 1,5 % lateraler Anteil) und mit einer Strukturtreue von 91 % und rechtwinklige Säulenstrukturen mit einem Volumenschrumpf von 17 % (9 % axialer, 7 % lateraler Anteil) und einer Strukturtreue von 100 % hergestellt werden. Aufgrund des veränderten Schrumpfverhaltens einer dreidimensionalen Struktur konnten weiterhin Strukturturen größer als die entsprechende kritische Schichtdicke der planaren Schicht hergestellt werden. Mit einer partikelfreien Schicht wurden beispielsweise Strukturturen von 2,3 μm bei einer kritischen Schichtdicke der planaren Schicht von 800 nm repliziert. Als beeinflussende Größe zum Replizieren hoher Strukturturen wurde die Sockelhöhe, d.h. der planare Schichtanteil unterhalb der dreidimensionalen Struktur nachgewiesen. Dabei gilt: Je höher der planare Schichtanteil unterhalb der dreidimensionalen Struktureinheit ist, desto höher ist die Tendenz zur Rissbildung aufgrund von auftretenden Zugspannungen in diesem Bereich. Weiterhin wurde der Einfluss des Flankenwinkels und des Aspektverhältnisses auf das Schrumpfverhalten der Struktur nachgewiesen. Bei einem Flankenwinkel $< 90^\circ$ überwog der axiale Schrumpffanteil den lateralen Schrumpffanteil. Lag der Flankenwinkel $> 90^\circ$, war das Verhältnis von axialem zu lateralem Schrumpffanteil nahezu 1 : 1. Besaß eine dreidimensionale Struktur ein Aspektverhältnis > 1 , verlief der Schrumpf isotrop. War das Aspektverhältnis < 1 , fand ein anisotroper Schrumpf statt.

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit bereitgestellten strukturierten Schichten mit einer Temperaturstabilität > 500 °C und einem Strukturtreuefaktor > 91 % konnten im Weiteren als geringschrumpfendes Material für den Bereich Photonik bzw. Photovoltaik zur Verfügung gestellt werden, um beispielsweise angepasste optische Eigenschaften wie eine hohe Absorption einer Dünnschichtsolarzelle zu realisieren.

Summary

The present work describes the development of SiO₂-based nano- and microstructured coatings with temperature stability > 500 °C and structure fidelity > 90 %. The coatings were produced via UV-nanoimprintlithography (UV-NIL) by using particle modified, hybrid sol-gel-precursors. The influence of synthesis chemical and process parameters on formation of inorganic network of the hybrid binder, polymerisation and densification of hybrid sol-gel-films during thermal annealing and imprinting of the hybrid sol-gel-films were investigated and correlated with resulting material properties. The results of shrinkage and densification of planar coatings were used to characterize the structured coatings.

Therefore, a UV-curable, particle modified sol-gel-system was developed, which allows the flexible adjustment of the inorganic condensation degree irrespective of the particle content. The synthesis was carried out by mixing a hybrid binder based on moleculardispers sol-gel-precursor glycidoxypropyltriethoxysilane (GPTES) and tetraethoxysilane (TEOS) and a colloidal SiO₂-nanoparticle dispersion with spherical or branched particle morphology. The addition of the inorganic particle was carried out after completed hydrolysis and condensation.

By choosing the suitable precursor chemistry and appropriate synthesis parameters the formation of the inorganic network of the hybrid binder could be set and a model for network formation developed. Investigations of the formation of the inorganic network showed a clear influence of the stoichiometric molar ratio of water and the used solvent content on the long-term stability and the viscosity of the hybrid binder. Low stoichiometric molar ratio of water ($n(\text{H}_2\text{O})/n(-\text{OEt}) = 0.2$ or 0.4) yielded a chainlike inorganic network structure consisting of hydrolyzed and partially condensed monomers. High stoichiometric molar ratio of water ($n(\text{H}_2\text{O})/n(-\text{OEt}) = 0.5$ or 1.0) increased three-dimensional character of the inorganic network. A high stoichiometric molar ratio of water results in a low long-term stability and a high viscosity of the hybrid binder. A high solvent content results in a high long-term stability, a low viscosity and a rearrangement of the inorganic network. The inorganic condensation degree was calculated to 23 % and the long-term stability was determined to be more than three months. This variable modular system leads to inorganic condensation degrees between 10 % and 58 % and a long-term stability from one day up to three months. There could not be detected an influence of the particle modification on the long-term stability or viscosity.

The polymerization and the densification of the hybrid binder were investigated on dip-coated layers. The coatings showed an organic condensation degree of 81 %. There was a clear correlation between the organic condensation degree and the mechanical resistance of the coatings: The higher the organic condensation degree, the higher the mechanical resistance. But there was

no influence of the UV-curing time on the organic condensation degree or the mechanical resistance.

The shrinkage could be reduced by adding inorganic SiO₂-particle to the hybrid binder. There is a clear correlation between the particle content and the shrinkage of the film: The higher the particle content, the lower the shrinkage of the film. A particle content of 40 wt% was set as default. The shrinkage of a coating without particle (76 %) was reduced to 38 % with spherical particle morphology and 24 % with branched particle morphology. Due to the particle modification the porosity of the films without particle (13 %) increased to 35 % (spherical particle morphology) and 41 % (branched particle morphology). The difference is given by the formation of the particles. The shrinkage could be compensated by the porous microstructure. The system with the lowest shrinkage showed the highest porosity.

Further a correlation between particle content, shrinkage and residual stress could be determined. A high content of inorganic SiO₂-particle minimize the shrinkage and consequently the residual stress. Additionally, the residual stress could be correlated with the critical film thickness. Critical film thickness of 2.5 μm or 6.5 μm can be obtained with spherical particle morphology or branched particle morphology. The influence of the particle morphology on the critical film thickness could be explained by a higher internal coherence due to the branched particle morphology.

Nanostructured films were prepared by using the developed hybrid binder and imprinting of dip-coated films with a structure depth of 2 μm or 7 μm. The shrinkage and densification behavior of the structured films could be determined by using a three-dimensional model and were correlated with the volume shrinkage and the structure fidelity. In summary the investigation of the nanostructured films provide the same results regarding shrinkage and microstructure as planar films. The shrinkage of a three-dimensional structure can be reduced by adding SiO₂-particle to the binder.

But the mechanism of densification of structured films differs from the densification of the planar films. The shrinkage of a three-dimensional nanostructured film takes place in two dimensions, which results in a higher densification of the nanostructured films: axial and laterally. Using branched SiO₂-particle yields a volume shrinkage of 17 % (16 % axial, 1.5 % lateral) and a structural fidelity of 91 % for a periodic sinusoidal trellis structure and a volume shrinkage of 17 % (9 % axial, 7 % lateral) and a structural fidelity of 100 % for a rectangular columnar structure after thermal annealing at 500 °C/ 1 h. Consequently, structure depth higher than the critical film thickness of the planar film could be replicated. There is a dependence of the planar share under the three dimensional structure. The higher the planar share, the higher the tendency of cracking caused by residual stress. Further the influence of the flank angle on the

shrinkage could be determined. Flank angle $> 90^\circ$ results in almost the same axial and lateral shrinkage, a flank angle $< 90^\circ$ results in a higher axial than lateral shrinkage. Further, the aspect ratio influences the mechanism of shrinkage. Structures with an aspect ratio of > 1 shrink in a constant ratio of axial and lateral direction of $1 : 1$, structures with an aspect ratio of < 1 show a higher axial shrinkage than lateral.

The developed structured films as part of this work with thermal stability $> 500^\circ\text{C}$ and structure fidelity $> 90\%$ could be used in the field of photonic and photovoltaic to realize tailored optical properties e. g. high absorption of a thin film solar cell.

7. Ausblick

Die Anwendung von strukturierten Schichten liegt, wie bereits zu Beginn der vorliegenden Arbeit gezeigt, in unterschiedlichen Bereichen: Architektur, Design, Elektronik oder Bionik [Lio9, Per07, Sai08, Shao8, Wor08]. Weiterhin kommen nanostrukturierte Oberflächen in Anwendungsfeldern wie der Optik als lichtleitende bzw. brechzahlangepasste Dickschichtlacksysteme mit einer Temperaturstabilität bis 270 °C zum Einsatz. In der vorliegenden Arbeit wurden in Zusammenarbeit mit dem Helmholtz-Zentrum Berlin die temperaturstabilen (> 800 °C), anorganischen strukturierten Schichten für einen Einsatz im Bereich Photovoltaik bzw. Photonik untersucht. Die nachfolgende Zusammenfassung der im Rahmen dieser Kooperation erzielten Ergebnisse stellt ein konkretes Beispiel für die Anwendung von hochtemperaturstabilen strukturierten Schichten mit hoher Strukturtreue auf Basis von hybridpolymeren Sol-Gel-Systemen dar.

Ziel der Kooperation war, basierend auf kosteneffizienten und industriell umsetzbaren Prozessschritten, die Entwicklung von mikro- und nanostrukturierten Poly-Si-Schichten für den Einsatz im Bereich der Photovoltaik und Photonik. Aufgrund des geringen Absorptionskoeffizienten von kristallinem Silizium im NIR-Spektralbereich sowie der geringen Schichtdicke von wenigen Mikrometern von Poly-Si-Absorberschichten in Dünnschichtsolarzellen ist die Absorption dieser Schichten sehr gering [Pal98]. Durch Verwendung von Substraten mit strukturierten Sol-Gel-Systemen lassen sich jedoch angepasste Lichteinfangstrukturen realisieren und damit die optischen Verluste mit dem Ziel, die Effizienz der Solarzelle zu erhöhen, minimieren. Im Rahmen des oben genannten Kooperationsprojektes wurden zwei unterschiedliche technologische Ansätze zur Herstellung strukturierter Poly-Si-Schichten untersucht. Zum einen wurden Si-Mikroarchitekturen mittels thermischer Festphasenkristallisation realisiert [Pre13a, Son11], zum anderen wurde die Methode der Flüssigphasenkristallisation mittels eines linienfokussierten Elektronenstrahls zur Herstellung strukturierter Poly-Si-Schichten verwendet [Amk11].

Die folgenden Ergebnisse zeigen die Anwendung der in der vorliegenden Arbeit entwickelten hochtemperaturstabilen strukturierten Schichten als Substrate für die Herstellung von Poly-Si-Absorberstrukturen für einen Einsatz in kristallinen Si-Dünnschichtsolarzellen.

Abbildung 93 zeigt schematisch die Herstellung von periodischen strukturierten Poly-Si-Strukturen [Bec13, Pre13, Son13]. Zudem werden REM- und TEM-Aufnahmen der Probe nach den jeweiligen Prozessschritten gezeigt. Der Herstellungsprozess kann insgesamt in vier Schritte gegliedert werden: I) Strukturierung der hybridpolymeren Sol-Gel-Schicht via UV-basierter Nanoimprintlithographie und anschließende thermische Härtung bei 500 °C/1 h. Als Struktur wird die in Kapitel 5.3.1 vorgestellte sinusoidale Kreuzgitterstruktur verwendet. II) Abscheidung von amorphem Silizium mittels gerichteter Elektronenstrahlverdampfung, III) Festphasenkristallisation bei 600 °C/20 h mit Bildung von amorphen (dunkelgrau, Flanken der Struktur) bzw. kristallinen Bereichen (grau, Berg- und Talbereiche der Struktur). Die Existenz dieser unter-

schiedlichen Materialphasen lässt sich anhand der in der Abbildung 93 gezeigten Beugungsbilder erkennen. IV) Selektives Entfernen amorpher Bereiche mittels einer Ätzlösung aus HNO_3 , H_3PO_4 und HF . Dadurch entsteht eine periodische strukturierte polykristalline Si-Schicht, welche aus freistehenden Silizium-Konen und einer planaren Lochschicht besteht. Anhand des Prozessschrittes III, der der Festphasenkristallisation des amorphen Siliziums entspricht, wird bereits die Anforderung an eine hohe Temperaturstabilität der Schicht ersichtlich [Bec13, Pre13, Son13].

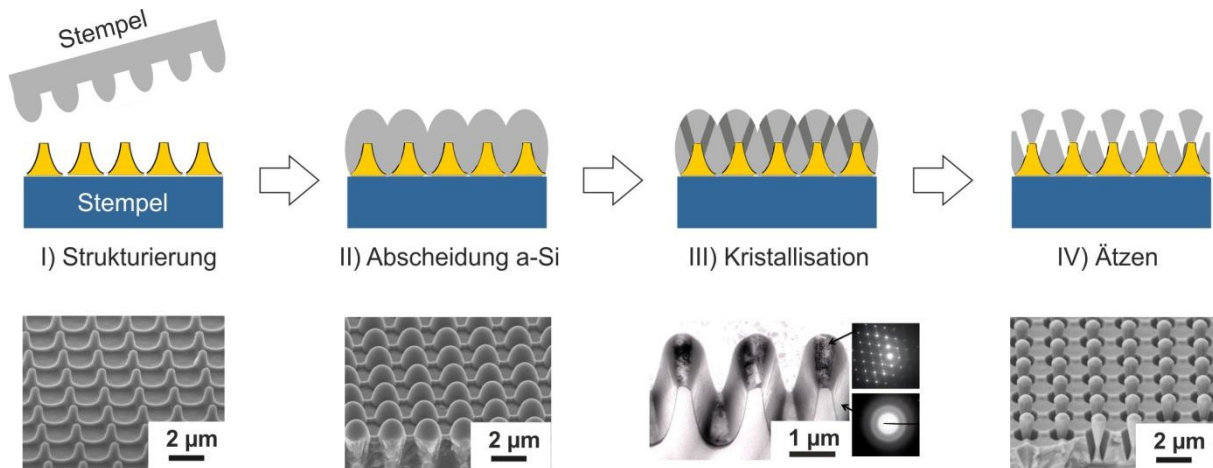


Abbildung 93: Herstellungsprozess für periodische strukturierte Poly-Si-Schichten zur Anwendung als Dünnschichtsolarzellen im Bereich der Photovoltaik: I) Strukturierung via UV-NIL, II) Abscheidung von amorphem Silizium via Elektronenstrahlverdampfung, III) Festphasenkristallisation bei $600\ \text{°C}/20\ \text{h}$, IV) nasschemisches Ätzen amorpher Bereiche mit HNO_3 , H_3PO_4 , HF

Aufgrund der hochabsorbierenden Eigenschaften dieser strukturierten Poly-Si-Schichten sind diese für photovoltaische Anwendungen von Interesse. Da mit diesem technologischen Ansatz Strukturen mit auf Wellenlängenskala periodisch variierenden Brechungsindices hergestellt werden können, kommt auch eine Anwendung dieser Strukturen im Bereich der Photonik als 2D photonische Kristalle in Betracht [Bec12, Joa08].

Nachfolgende Abbildung 94 zeigt Absorptionsspektren einer planaren Referenzschicht und einer strukturierten Schicht des reinen Bindersystems nach thermischer Härtung bei $500\ \text{°C}/1\ \text{h}$. Die abgeschiedene Si-Schichtdicke beträgt in beiden Fällen $2\ \mu\text{m}$.

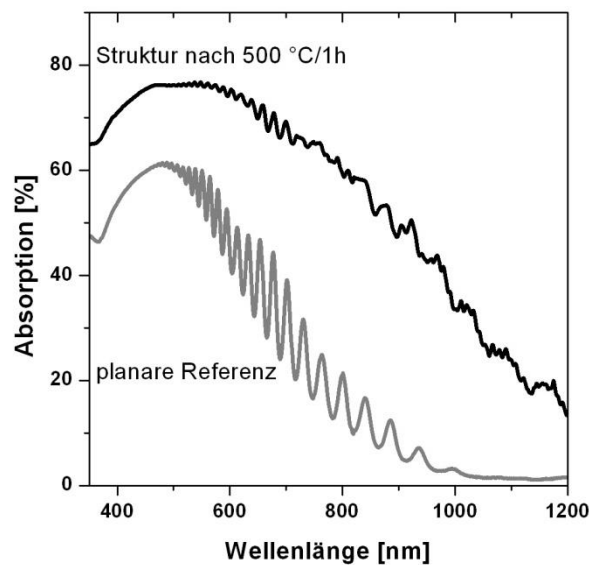


Abbildung 94: Absorptionsspektren strukturierter Schichten des Tauchbeschichtungslacks TBL410_0,4 nach thermischer Härtung bei 500 °C/1 h im Vergleich zu einer planaren Referenzschicht

Die Spektren bestätigen die Erhöhung der Absorption durch Strukturierung der Schicht. Dies ist zum einen auf die Reduktion der Reflexion und zum anderen auf die Erhöhung des effektiven Lichtweges durch Beugung und interne Reflexion (beides bedingt durch die strukturierte Oberfläche) zurückzuführen. Bei einer Wellenlänge von 600 nm ist die Absorption der strukturierten Schicht gegenüber der planaren Schicht um einen Faktor 1,5 erhöht, im langwelligeren Bereich bei 1000 nm steigt die Absorption um den Faktor 6. Aufgrund der Temperaturbelastung bei der Festphasenkristallisation (600 °C/20 h) und der damit einhergehenden Zersetzung der organischen Bestandteile und potentiellen Kontamination des abgeschiedenen Siliziums können Sol-Gel-Schichten ohne thermische Nachbehandlung für Poly-Si-Dünnschichtsolarzellen nicht verwendet werden. Daher kommen ausschließlich anorganische, thermisch gehärtete strukturierte Schichten für die beschriebene Anwendung zum Einsatz. Ziel ist dabei, numerisch simulierte Strukturgeometrien und -designs mittels experimentell hergestellten strukturierter Schichten möglichst strukturgemäß abzubilden. Dies erfordert eine hohe Strukturtreue des strukturierter Materials basierend auf einem geringen Schrumpfen und ist folglich eine Voraussetzung für die Anwendung der in der vorliegenden Arbeit entwickelten hoch temperaturstabilen nanostrukturierter Schichten als Substratvorlagen für Dünnschichtsolarzellen. Dieser Zusammenhang wird anhand eines Vergleichs von partikelgefüllten Schichten und Schichten ohne Partikel dargestellt (vgl. Abbildung 95, S. 161).

Wie bereits in Kapitel 5.3 gezeigt, resultieren eine Minimierung des Schrumpfen und eine hohe Strukturtreue einer strukturierter Schicht durch Erhöhung des anorganischen Materialanteils.

In der vorliegenden Arbeit wurde dies durch den Einbau von kugelförmigen bzw. verzweigten SiO_2 -Partikeln realisiert. Dabei zeigte sich eine Abhängigkeit vom Partikelanteil bzw. von der Partikelmorphologie. Je höher der Partikelanteil gewählt wurde, desto weniger Schrumpf erfolgte. Das Schrumpfverhalten konnte durch den Einbau von 40 mass% verzweigten SiO_2 -Partikel auf maximal 17 % reduziert und eine maximale Strukturtreue von 91 % erreicht werden. Die Veränderung der Geometrie der strukturierten Sol-Gel-Schicht infolge des Schrumpfes hat direkte Auswirkungen auf die Geometrie der resultierenden strukturierten Poly-Si-Schicht. Dies ist aus der folgenden Abbildung 95 ersichtlich. Gezeigt sind die Absorptionsspektren von strukturierten poly-Si-Schichten auf partikelgefüllten strukturierten Sol-Gel-Schichten in Abhängigkeit des Partikelanteils mit verzweigter Partikelmorphologie im Vergleich zu einer UV-gehärteten Schicht (Abbildung 95).

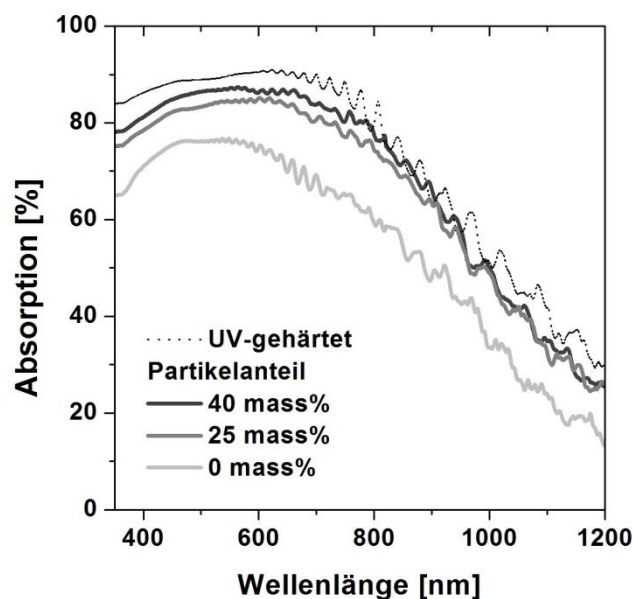


Abbildung 95: Absorptionsspektren strukturierter Schichten nach UV-Härtung bzw. thermischer Härtung bei $500\text{ }^\circ\text{C}/1\text{ h}$ in Abhängigkeit des Partikelfüllgrads (0 mass%, 25 mass%, 40 mass%) mit verzweigter Partikelmorphologie

Der Vergleich der UV-gehärteten, strukturierter Schicht mit der thermisch gehärteten Schicht ohne Partikel (Partikelanteil = 0 mass%) zeigt eine Veränderung der optischen Eigenschaften in Form einer Reduzierung der Absorption, was auf das hohe Schrumpfverhalten des reinen Bindersystems zurückzuführen ist. Werden anorganische SiO_2 -Partikel in das Bindersystem eingebaut, verringert sich der Schrumpf der strukturierter Schicht. Dadurch werden der Einfluss auf die Geometrie der Poly-Si-Schicht und somit auch der Einfluss auf die optischen Eigenschaften reduziert. Durch Erhöhung des SiO_2 -Partikelanteils steigt die Absorption der strukturierter Schichten, was auf den verringerten Schrumpf durch gezielt angepasstes Verdichtungsverhalten und der daraus resultierenden hohen Strukturtreue in Bezug auf die UV-gehärtete Struktur zurückzuführen ist. Die Absorption kann bei einer Wellenlänge von 600 nm auf maximal 85 %

erhöht werden und steigt bei einer Wellenlänge von 900 nm auf 60 % an. Die oberhalb von ca. 1000 nm beobachtete Absorption kann auf das Vorhandensein von Defekten im Material zurückgeführt werden [Sont13].

Im Rahmen des zweiten technologischen Ansatzes wurden strukturierte Poly-Si-Schichten mittels Flüssigphasenkristallisation auf oben beschriebenen sinusoidalen texturierten Sol-Gel-Systemen hergestellt. Bei dieser Kristallisationsmethode verwendet man eine Elektronenstrahl-Linienquelle, um das zuvor auf einem strukturierten Substrat in nanokristalliner Phase abgeschiedene Si aufzuschmelzen und dadurch zu rekristallisieren. Hierdurch lassen sich defektarme Poly-Si-Schichten auf großen Flächen realisieren [Amk11, Bec13].

In Abbildung 96 ist eine REM-Aufnahme einer auf einem sinusoidalen, periodischen Kreuzgittersubstrat kristallisierten 6 μm dicken Poly-Si-Schicht dargestellt [Bec13]. Während die Si-Rückseite strukturiert ist, ist die Vorderseite als Folge des Aufschmelzens planar. Diese Struktur zeigt oberhalb einer Wellenlänge von ca. 550 nm eine starke Absorptionserhöhung gegenüber einer Referenzschicht auf planarem Substrat. Dies ist eine Folge von erhöhter interner Vielfachreflexion durch die texturierte Si/Sol-Gel-Rückseite und durch Beugungseffekte an der periodischen Struktur, welche zu einer Erhöhung des effektiven Lichtwegs in der Si-Schicht führten [Pre13b].

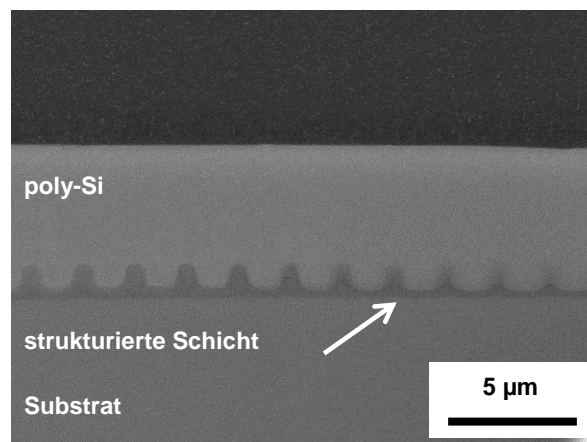


Abbildung 96: REM-Aufnahme einer sinusoidalen strukturierten Poly-Si-Schicht nach Flüssigphasenkristallisation bei 1400 °C; Aufbau des Schichtpakets: I) Glassubstrat, II) bei 500 °C thermisch gehärtete periodische sinusoidale Kreuzgitterstruktur, III) 200 nm SiO₂-Barrierschicht, IV) 10 nm SiC-Benetzungsschicht, V) 6 μm kristallines Silizium

Basierend auf den Absorptionseigenschaften dieses Schichtsystems lässt sich ein Kurzschlussstromdichte-Potential von ca. 35 mA/cm² abschätzen, was im Bereich der Kurzschlussstromdichten herkömmlicher Si-Wafer-Solarzellen liegt.

Die dargestellten Ergebnisse bestätigen das Potential der in der vorliegenden Arbeit entwickelten hoch temperaturstabilen, strukturierten Schichten mit einer hohen Strukturtreue zur Anwendung in polykristallinen Silizium Dünnschichtsolarzellen.

Auf dem Gebiet der Photonik konnten durch Verwendung des in der vorliegenden Arbeit entwickelten hoch temperaturstabilen Materials 2D photonische Kristalle hergestellt werden. Hierzu erwiesen sich Topographien mit möglichst steilen Flanken (rechtwinklige Säulenstruktur) als vielversprechend. Mittels eines mechanischen Lift-Off-Verfahrens lassen sich auf Basis des in Abbildung 93 (S. 159) beschriebenen Technologieprozesses periodische Poly-Si-Lochstrukturen herstellen. Hierbei werden die freistehenden Si-Konen selektiv entfernt. Abbildung 97 zeigt eine solche Lochstruktur mit einer hexagonalen Geometrie und einer Periode von 600 nm, die für eine Anwendung als 2D-photonischer Kristall entwickelt wurde.

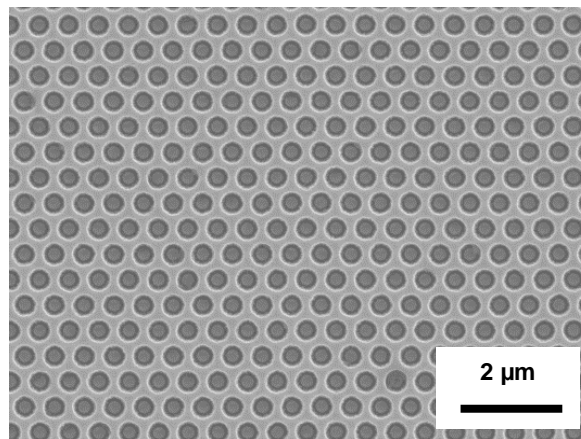


Abbildung 97: REM-Aufnahmen einer 600 nm-periodisch strukturierten Schicht nach Entfernen der Konen durch ein mechanisches Lift-Off-Verfahren; Aufbau des Schichtpakets: I) Glassubstrat, II) bei 500 °C thermisch gehärtete Lochstruktur, III) 390 nm Poly-Si-Schicht

Zusammenfassend erweisen sich die strukturierten, hohtemperaturstabilen Schichten als geeignet zur Herstellung von Absorberstrukturen für Poly-Si Dünnschichtsolarzellen bzw. großflächigen 2D photonischen Kristallen. Die gezielt angepasste Mikrostruktur des hybridpolymeren Sol-Gel-Materials resultiert in einem gering schrumpfenden Material mit hoher Strukturtreue nach thermischer Härtung und ermöglicht somit die Herstellung von maßgeschneiderten, hoch absorbierenden Strukturen.

8. Literaturverzeichnis

- [Ach00] S. Achenbach, F. J. Pantenburg, J. Mohr, *Optimierung der Prozessbedingungen zur Herstellung von Mikrostrukturen durch ultratiefe Röntgenlithographie*, **2000**, wissenschaftlicher Bericht, Universität Karlsruhe.
- [Ael50] R. Aelion, A. Loebel, F. Eirich, *J. Am. Chem. Soc.*, **1950**, 72, 5705.
- [Ahn08] B.S.H. Ahn, L. J. Guo, *Adv. Mater.*, **2008**, 20, 2044.
- [Amb91] S. Amberg-Schwab, E. Arpac, W. Glaubitt, K. Rose, G. Schottner, U. Schubert, *Elsevier Sci. Publ.*, **1991**, 1, 203.
- [Amk11] D. Amkreutz, J. Müller, M. Schmidt, T. Hänel, T. F. Schulze, *Prog. Photovoltaik Res. Appl.*, **2011**, 19, 937.
- [Art86] I. Artaki, T. W. Zerda, J. Jonas, *J. Non-Cryst. Solids*, **1986**, 8, 381.
- [Asl04] M. Aslan, A. Oral, E. Demirci, E. Basaran, *Key Eng. Mater.*, **2004**, 264, 443.
- [Ass88] R. A. Assink, B. D. Kay, *J. Non-Cryst. Solids*, **1988**, 99, 359.
- [Ass93] R. A. Assink, B. D. Kay, *Colloids Surf.*, **1993**, A 74, 1.
- [Ata99] G. Atanassov, J. Turlo, J. K. Fu, Y. S. Dai, *Thin Solid Films*, **1999**, 342, 83.
- [Atk06] P. W. Atkins, J. Paula, *Physikalische Chemie*, **2006**, 4. Auflage, Wiley VCH-Verlag, Weinheim.
- [Aus04] M. Austin, H. Ge, W. Wu, M. Li, Z. Yu, D. Wassermann, S. Lyon, S. Chou, *Appl. Phys. Lett.*, **2004**, 84, 5299.
- [Bar01] P. Barz, Patent DE 100 01 135 A1, **2001**.
- [Bec12] C. Becker, D. Lockau, T. Sontheimer, P. Schubert-Bischoff, E. Rudigier-Voigt, M. Bockmeyer, F. Schmidt, B. Rech, *Nanotechnology*, **2012**, 23, 135302.
- [Bec13] C. Becker, D. Amkreutz, T. Sontheimer, V. Preidel, D. Lockau, J. Haschke, L. Jogschies, C. Klimm, J. J. Merkel, P. Plocica, S. Steffens, B. Rech, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2013**, 119, 112.
- [Ben00] M. Bende, M. Otto, B. Vratzov, B. Spengenberg, H. Kurz, *Microelectron. Eng.*, **2000**, 12, 233.
- [Ben03] M. Bender, *Untersuchungen zur Verwendung UV-härtender Resistmaterialien für die Nanoimprint-Lithographie*, **2003**, Dissertation, Technische Hochschule Aachen.
- [Ben06] M. Bender, A. Fuchs, U. Plachetka, H. Kurz, *Microelectron. Eng.*, **2006**, 83, 827.
- [Ber94] H. E. Bergna, *The Colloid Chemistry of Silica*, **1994**, J. Am. Chem. Soc., Washington DC.
- [Ber94a] H. E. Bergna, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 1.
- [Bes05] F. Bessueille, M. Pla-Roca, C. A. Mills, E. Martinez, J. Samitier, A. Errachid, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 21, 12060.
- [Bla92] A. van Blaaderen, A. P. M. Kentgens, *J. Non-Cryst. Solids*, **1992**, 149, 161.
- [Blu04] C. Blum, *Quantochrome Partikelwelt*, **2004**, 4, 1.
- [Böc04] P. von Böck, *Fluidmechanik*, **2004**, Springer, Berlin, Heidelberg.

-
- [Boc07] M. Bockmeyer, *Structure and Densification of Thin Films Prepared From Soluble Precursor Powders by Sol-Gel Processing*, **2007**, Dissertation, Universität Würzburg.
- [Bog88] G.H. Bogush, M. A. Tracy, C.F. Zukoski, *J. Non-Cryst. Solids*, **1988**, 104, 95.
- [Boi05] C. Boi, D. Grosso, S. Lepoutre, L. Nicole, *Langmuir*, **2005**, 12362.
- [Boj03] E. Bojemüller, *Porenstruktur und Adsorptionsverhalten von Tonmineralien*, **2003**, Dissertation, Universität Kiel.
- [Bou08] A. Bourgeois, *Advanced Ellipsometric Porosimetry*, **2008**, SOPRA.
- [Bra06] D. Bratton, D. Yang, J. Dai, C. K. Ober, *Polym. Adv. Technol.*, **2006**, 17, 94.
- [Bre97] R. Brendel, A. Gier, M. Mennig, H. Schmidt, J. H. Werner, *J. Non-Cryst. Solids*, **1997**, 391.
- [Bre99] R. Brenier, C. Urlacher, J. Mugnier, M. Brunel, *Thin Solid Films*, **2001**, 392, 142.
- [Bre01] R. Brenier, A. Gagnaire, R. Brenier, C. Urlacher, J. Mugnier, M. Brunel, *Thin Solid Films*, **1999**, 338, 136.
- [Bri09] M. Brinkmann, *Optik & Photonik*, **2009**, 1, 50.
- [Bri90] C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of the Sol-Gel Processing*, **1990**, Academic Press Limited, Boston.
- [Bri92] C. J. Brinker, A. J. Hurd, P. R. Schunk, G. C. Frye, C. S. Ashley, *J. Non-Cryst. Solids*, **1992**, 147, 424.
- [Bro96] A. N. Broers, A. C. F. Hoole, J. M. Ryan, *Microelectron. Eng.*, **1996**, 131.
- [Bro98] T. Brock, M. Groteklaes, H. Mischke, *Lehrbuch der Lacktechnologie*, **1998**, Vincentz Verlag, Hannover.
- [Bro07] M. A. Brown, A. J. Rosakis, X. Feng, Y. Huang, *Int. J. Solids Struct.*, **2007**, 44, 1755.
- [Buc98] G. Buchel, M. Grün, K. K. Unger, *Supramol. Sci.*, **1998**, 5, 253.
- [Bur99] M. Burgos, M. Langlet, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **1999**, 16, 267.
- [Car04] F. Caruso, *Colloids and Colloid Assemblies*, **2004**, Wiley-VCH, Weinheim.
- [Cat10] A. Cattoni, J. Chen, D. Decanini, J. Shi, A. Haghiri, *Recent Advances in Nanofabrication Techniques and Applications*, **2010**, Intechopen, Kroatien.
- [Cer97] G. Cerveau, R. J. P. Corriu, C. Lepeyre, *J. Organomet. Chem.*, **1997**, 548, 99.
- [Che11] X. Chen, S. Zhou, B. You, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **2011**, 58, 490.
- [Chi11] A. Chiappini, A. Chiasera, S. Berneschi, C. Armellini, A. Carpentiero, M. Mazzola, E. Moser, S. Varas, C. Righini, M. J. Ferrari, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **2011**, 408.
- [Che97] P. M. Chevallier, R. J. P. Corriu, J. J. E. Moreau, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **1997**, 8, 603.
- [Cho96] S.Y. Chou, *Science*, **1996**, 272.
- [Cho97a] S.Y. Chou, P. R. Krauss, W. Zhang, L. Guo, L. Zhuang, *J. Vac. Sci. Technol.*, **1997**, B 15(6), 2897.
- [Cho97b] S.Y. Chou, P. R. Krauss, *Microelectron. Eng.*, **1997**, 35, 237.
- [Col88] M. W. Colby, A. Osaka, J. D. MacKenzie, *J. Non-Cryst. Solids*, **1988**, 99, 129.
- [Col99] M. Colburn, *Int. Soc. Opt. Eng.*, **1999**, 3676, 379.

- [Colo1] M. Colburn, T. Bailey, B.J. Choi, J.G. Ekerdt, S.V. Sreenivasan, C.G. Willson, *Solid State Technol.*, **2001**, 46, 67.
- [Cui05] Z. Cui, *Micro-Nanofabrication*, **2005**, Springer, Beijing.
- [Deb05] H. Debeda-Hickel, C. Lucat, F. J. Menil, *Eur. Ceram. Soc.*, **2005**, 25, 2115.
- [Die09] M. Diez, P. Mela, V. Seshan, M. Möller, M. Lensen, *Small*, **2009**, 5, 2756.
- [Din73] DIN66131, **1973**
- [Din95] DIN66134, **1995**
- [Ebe46] J. Ebelman, *Liebigs Ann. Chem.*, **1846**, 57, 319.
- [Eic07] E.-M. Eichentopf, C. Bundesmann, S. Mändl, H. Neumann, *Variation der Verspannung optischer dünner Schichten abgeschlossen mit DIBD*, **2007**, XIV. Erfahrungsaustausch Oberflächentechnologie, Mühlheim.
- [Eng94] G. Engelhardt, H. Koller, *Solid State NMR: Inorganic Matter*, **1994**, Springer, Berlin, Heidelberg.
- [Ett93] M. Ettlinger, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, **1993**, A23, 635.
- [Eva88] A. G. Evans, M. D. Drory, M. S. Hu, *J. Mater. Res.*, **1998**, 89, 206.
- [Ewa86] H. L. Ewalds, R. J. H. Wanhill, *Fracture Mechanics*, **1986**, Edward Arnold Ltd., London.
- [Fli87] P. Flinn, D. Gardner, *IEEE Trans. Electron. Dev.*, **1987**, 34, 687.
- [Fra04] S. Franssila, *Introduction to Microfabrication*, **2004**, Wiley-VCH, Weinheim.
- [Fre09] R. H. French, H. V. Tran, *Ann. Rev. Mater. Res.*, **2009**, 93.
- [Fri99] H. Fribohn, *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie*, **1999**, Wiley-VCH, Weinheim.
- [Fuc07] A. Fuchs, M. Bender, U. Plachetka, L. Kooock, N. Koo, T. Wahlbrink, H. Kurz, *Curr. Appl. Phys.*, **2007**, 669.
- [Gab12] A. Gabriel, *Siebdruckfähige Sol-Gel-Bindemittel zur Herstellung dekorativer Schichten: Einfluss der Netzwerkbildung & Materialverdichtung auf Mikrostruktur und Gebrauchseigenschaften*, **2012**, Dissertation, Universität Würzburg.
- [Gelo7] C. Gellermann, T. Ballweg, H. Wolter, *Chem. Ing. Tech.*, **2007**, 79, 233.
- [Gig05] K. Gigant, *Raman-Spektroskopie hybridpolymerer Sol-Gel-Materialien: vom Sol bis zur Schicht*, **2005**, Dissertation, Universität Würzburg.
- [Giro9] J. De Girolano, M. Chouiki, J. H. Tortal, *J. Vac. Sci. Technol.*, **2009**, 2271.
- [Gla94] W. Glaubitt, D. Sporn, R. Jahn, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **1994**, 2, 525.
- [Gla11] W. Glaubitt, P. Löbmann, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **2011**, 59, 239.
- [Glö08] P. Glöckner, *Radiation Curing: Coatings and Printing inks*, **2008**, Vincentz Network GmbH, Hannover.
- [Goe01] S. Goedicke, *Entwicklung und Charakterisierung eines hochtemperaturbeständigen Bindemittels für Dämmstoffe aus Glaswolle*, **2001**, Dissertation, Universität des Saarlandes.
- [Gom00] A. Gombert, W. Glaubitt, *Sol. Energy*, **2000**, 68, 357.
- [Gom02] A. Gombert, *Physik Journal*, **2002**, 37.

- [Grao3] O. Grassmann, *Biomimetische Materialabscheidung in funktionalisierten Hydrogelmatrixen*, **2003**, Dissertation, Universität Würzburg.
- [Gün08] T. Günther, *Zum Fällungsprozess und Wachstum kugelförmiger SiO₂-Partikel*, **2008**, Dissertation, Universität Magdeburg.
- [Guo04] L. J. Guo, *J. Appl. Physics*, **2004**, 123.
- [Guo07] L.J. Guo, *Adv. Mater.*, **2007**, 19, 495.
- [Haa96] K.-H. Haas, Fraunhofer-Institut für Silikatforschung, **1996**, Jahrestätigkeitsbericht.
- [Haa03] K.-H. Haas, K. Rose, *Rev. Adv. Mater. Sci.*, **2003**, 5, 47.
- [Haa00] K.-H. Haas, *Adv. Eng. Mater.*, **2000**, 9, 571.
- [Hai96] J. Haisma, M. Verheijen, K. Heuvel, J. Berg, *Vac. Sci. Technol.*, **1996**, 4124.
- [Har95] D. S. Harding, W. C. Oliver, G. M. Pharr, *MRS Symp. Proc.*, **1995**, 356, 663.
- [Har08] S. Harrer, *Next-generation nanoimprint lithography: innovative approaches towards improving flexibility and resolution of nanofabrication in the sub-15-nm region*, **2008**, Dissertation, Technische Universität München.
- [Har11] H. Levinson, *Principles of Lithographie*, **2011**, SPIE Press, Bellingham, USA.
- [Has90] I. Hasewaga, *J. Ceram. Soc. Jap*, **1990**, 317.
- [Hel81] A.K. van Helden, J.W. Jansen, A. Vrij, *J. Colloid Interface Sci.*, **1981**, 81, 354.
- [Helo3] J. Helbig, W. Glaubitt, H. Spanhel, P. Vierhaus, U. Lange, R. Hansch, W. Watzka, D.Sporn, *Smart Mater. Struct.*, **2003**, 12, 987.
- [Hem86] L. L. Hench, G. Orcel, *J. Non-Cryst. Solids*, **1986**, 82, 1.
- [Hen90] L. L. Hench, J. K. West, *Chem. Rev.*, **1990**, 90, 33.
- [Her01] N. Hering, K. Schriber, R. Riedel, O. Lichtenberger, J. Woltersdorf, *Appl. Organometal. Chem.*, **2001**, 15, 879.
- [Her01a] J. Herrmann, P. Löbmann, *Proceedings of the 19th international congress on glass*, **2001**, Edinburgh, United Kingdom.
- [Her08] B. Herdt, *Photonik & Optik*, **2008**, 3, 45.
- [Hes05] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, **2005**, Thieme, Stuttgart.
- [Hoo96] R. J. Hook, *J. Non-Cryst. Sol.*, **1996**, 195, 1.
- [Hou03] R. Houbertz, G. Domann, C. Cronauer, A. Schmitt, H. Martin, J. Park, L. Fröhlich, R. Büstrich, M. Popall, A. Bräuer, *Thin Solid Films*, **2003**, 194.
- [Hu93] Y. Hu, Y. J. Chung, J. D. MacKenzie, *J. Mater. Sci.*, **1993**, 28, 6549.
- [Hul96] D. Hull, T. W. Clyne, *An Introduction to Composite Materials*, **1996**, University Press, Cambridge.
- [Hus98] E. Hussmann, *Key Eng. Mater.*, **1998**, 150, 49.
- [Int01] www.molecularimprints.com
- [Int02] www.suss-microoptics.com
- [Ile79] R.K. Iler, *The Chemistry of Silica*, **1979**, J. Wiley and Sons, New York.
- [Jeo00] Ae.-Y. Jeong, S.-M. Goo, D.-P. Kim, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **2000**, 19, 483.

- [Jito3] A. Jitianu, A. Britchi, Ca. Deleanu, V. Badescu, M. Zaharescu, *J. Non-Cryst. Solids*, **2003**, 319, 263.
- [Joao8] J. D. Joannopoulos, S. G. Johnson, J. N. Winn, R. D. Meade, *Photonic Crystals: Molding the Flow of Light II*, **2008**, Princeton University Press, Princeton, Oxford.
- [Kas94] R. Kasemann, H. Schmidt, E. Wintrich, *Mater. Res. Soc.*, **1994**, 346, 915.
- [Kas94a] R. Kasemann, H. Schmidt, *New J. Chem.*, **1994**, 18, 1117.
- [Kau96] H.-H. Kuasch, *Polymer Fracture*, **1996**, 2. Auflage, Springer-Verlag, Berlin.
- [Ked91] J. L. Keddie, E. P. Giannelis, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1991**, 74, 2669.
- [Ked94] J. L. Keddie, P. V. Braun, E. P. Giannelis, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1994**, 77, 1592.
- [Kim05] W. Kim, K. Kim, Y. Kim, B. Bae, *Thin Solid Films*, **2005**, 181.
- [Kim08] S. Kim Korean, *J. Chem. Eng. Data*, **2008**, 25, 1195.
- [Koz00a] H. Kozuka, M. Kajimura, T. Hirano, K. Katayama, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **2000**, 19, 205.
- [Koz00b] H. Kozuka, M. Kajimura, *J. Am. Ceram. Soc.*, **2000**, 83, 1056.
- [Koz02] H. Kozuka, S. Takenaka, *J. Am. Ceram. Soc.*, **2002**, 85, 2696.
- [Koz03] H. Kozuka, S. Takenaka, H. Tokita, T. Hirano, Y. Higashi, T. Hamatani, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **2003**, 26, 681.
- [Koz06] H. Kozuka, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **2006**, 40, 287.
- [Kre09] T. Kreuzberger, A. Harnisch, M. Helgert, L. Erdmann, R. Brunner, *Microelectron. Eng.*, **2009**, 1173.
- [Kro01] J. Kron, G. Schottner, K. Deichmann, *Thin Solid Films*, **2001**, 392, 236.
- [Kro11] J. Kron, K. Deichmann, K. Rose, *Eur. Fed. Corr. Pubs.*, **2011**, 58, 105.
- [Kru92] H. Krug, N. Merl, H. Schmidt, *J. Non-Cryst. Solids*, **1992**, 447.
- [Kru93] H. Krug, R. Nass, H. Schmidt, Patent EP 0 603 274, **1993**.
- [Kru95] H. Krug, B. Zeitz, P. W. Oliveira, H. Schmidt, *Adv. Mater. Opt. Electron.*, **1995**, 501.
- [Kus99] K. Kusakabe, S. Sakamoto, T. Sie, S. Morooka, *Sep. Purif. Technol.*, **1999**, 16, 139.
- [Lac01] M. Laczka, K. Cholwa-Kowalska, M. Kogut, *J. Non-Cryst. Solids*, **2001**, 287, 10.
- [Lag97] G. Lagaly, O. Schulz, R. Zimehl, *Dispersionen und Emulsionen*, **1997**, 1. Auflage, Steinkopf, Darmstadt.
- [Lee05] T.-W. Lee, S. Jeon, J. Maria, J. Zaumseil, J.W.P. Hsu, J.A. Rogers, *Adv. Funct. Mater.*, **2005**, 5, 1435.
- [Let10] A. Letailleur, J. Teisseire, N. Chemin, E. Barthel, E. Sondergard, *Chem. Mater.*, **2010**, 3143.
- [Lio9] Z. Li, Y. Gu, L. Wang, H. Ge, W. Wu, Q. Xia, C. Yuan, Y. Chen, B. Cui, R. S. Williams, *Nano Lett.*, **2009**, 9, 2306.
- [Lin86] C.C. Lin, J.D. Basil, *Mater. Res. Soc.*, **1986**, 585.
- [Lin98] M. Linden, S. Schacht, F. Schuth, A. Steel, K. Unger, *J. Porous Mater.*, **1998**, 5, 117.
- [Liv86] J. Livage, *Better Ceramics Through Chemistry III*, **1986**, Materials Research Society, Pittsburgh.

- [Liv88] J. Livage, P. Barboux, J. C. Badot, N. Battier, *Better Ceramics Through Chemistry III*, **1988**, Materials Research Society, Pittsburgh.
- [Löb98] P. Löbmann, S. Seifert, S. Merklein, D. J. Sporn, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **1998**, 13, 827.
- [Löb00a] P. Löbmann, R. Jahn, S. Seifert, D. Sporn, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2000**, 19, 473.
- [Löb00b] P. Löbmann, Patent EP 1 016 637, **2000**.
- [Löb02] P. Löbmann, U. Lange, W. Glaubitt, F. Hutter, D. Sporn, *Key Eng. Mater.*, **2002**, 613, 224.
- [Löb03] P. Löbmann, P. J. Röhlen, *J. Sci.-Technol. Glass*, **2003**, 76, 1.
- [Löb03a] P. Löbmann, *Oberflächenveredlung von Glas*, **2003**, HVG.
- [Löb06a] P. Löbmann, *Sol-Gel-Verfahren in der Beschichtungstechnologie*, **2006**.
- [Löb06b] P. Löbmann, *Chemische Nanotechnologie*, **2006**, IIR Verlag, Sulzbach.
- [Luk83] W. Lukosz, K. Tiefenthaler, *Opt. Lett.*, **1983**, 537.
- [Mar83] H.C. Marsmann, E. Meyer, M. Vongehr, E.F. Weber, *Makromol. Chem.* **1983**, 184, 1817.
- [Mar92] C. Marian, *J. Vac. Sci. Technol.*, **1992**, 2877.
- [Mat90] A. Matsuda, Y. Matsuno, S. Kataoka, S. Katayama, T. Tsuno, N. Thoge, T. Minami, *Sol-Gel Optics*, **1990**, SPIE proceedings.
- [Mat98] A. Matsuda, Y. Matsuno, M. Tatsumisago, T. Minami, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1998**, 2849.
- [Meh97] A. Mehner, H. Klümper-Westkamp, F. Hoffmann, P. Mayr, *Thin Solid Films*, **1997**, 308, 363.
- [Meh10] A. Mehner, J. Dong, T. Prenzel, W. Datchary, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **2010**, 54, 355.
- [Men00] J. Méndez-Vivar, A. Mendoza-Bandala, *J. Non-Cryst. Solids*, **2000**, 261, 127.
- [Mer05] A. Mersmann, M. Kind, J. Stichlmair, *Thermische Verfahrenstechnik*, **2005**, Springer, Berlin, Heidelberg, New York.
- [Met00] T. Metzger, *Das Rheologie-Handbuch*, **2000**, Vincentz Verlag, Hannover.
- [Met99] T. L. Metroke, R. L. Parkhill, E. T. Knobbe, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **1999**, 576, 293.
- [Mic88] T. A. Mialske, K. D. Keffer, *Better Ceramics Through Chemistry III*, **1988**, Materials Science and Research, Pittsburg.
- [Min02] M. Li, H. Tan, L. Chen, J. Wang, S. Y. Chou, *J. Vac. Sci. Technol.*, **2002**, 660.
- [Min03] M. Li, H. Tan, L. Chen, J. Wang, S. Y. Chou, *J. Vac. Sci. Technol.*, **2003**, 660.
- [Miy04] H. Miyoshi, D. Chen, H. Masui, T. Yazawa, T. Akai, *J. Non-Cryst. Solids*, **2004**, 345, 99.
- [Mog02] K. P. Mogilnikov, M. R. Baklanov, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2002**, F29.
- [Mül09] B. Müller, *Additive kompakt*, **2009**, Vincentz Verlag, Hannover.
- [Nad09] D. Y. Nadargi, S. S. Latthe, H. Hirashima, A. V. Rao, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2009**, 117, 617.
- [Nov01] J. P. Novak, C. Nickerson, S. Franzen, D. L. Feldheim, *Anal. Chem.*, **2001**, 73, 5758.

- [Not90] H. Nottelmann, *Dynamisch-mechanische Eigenschaften und Quellungsverhalten ionischer Hydrogele in wässrigen Medien*, **1990**, Dissertation, Universität Hamburg.
- [Nun02] E. Nun, Patent DE 100 62 203, **2002**.
- [Orc88] G. Orcel, L. L. Hench, I. Artaki, J. Jonas, T. W. Zerda, *J. Non-Cryst. Solids*, **1988**, 105, 223.
- [Orho06] J. Orhan, V. Parashar, A. Sayha, M. Gijs, *Microelectron. Eng.*, **2006**, 1329.
- [Ott96] C. R. Ottermann, K. Bange, *Thin Solid Films*, **1996**, 286, 32.
- [Pal98] E. D. Palik, *Handbook of Optical Constants of Solids III*, **1998**, Academic Press, San Diego.
- [Pat93] M. Ando, T. Kagamimiya, M. Kawashima, K. Tanimoto, Y. Watanabe, Patent US5221497, **1993**.
- [Pat97] Y. Kashima, H. Takagi, Y. Watanabe, Patent US5597512, **1997**.
- [Pat05] A. Kübelbeck, Patent DE 102004011110 A1, **2005**.
- [Pat07] C. Batz-Sohn, H. Lach, W. Lortz, G. Perlet, W. Will, Patent DE 102005032427 A1, **2007**.
- [Pat09] G. Baumgarten, M. Kröll, W. Lortz, R. Wursche, Patent EP 2060313 A2, **2009**.
- [Pat10] Y. Ohmori, H. Itou, K. Yamaguchi, Patent US2010037801, **2010**.
- [Pee95] M. P. J. Peeters, W. J. J. Wakelkamp, A. P. M. Kentgens, *J. Non-Cryst. Solids*, **1995**, 189, 77.
- [Pen03] S. G. Penn, L. He, M. J. Natan, *Curr. Opin. Chem. Biol.*, **2003**, 7, 609.
- [Per07] C. Peroza, C. Heitza, V. Goletto, E. Barthela, E. Søndergård, *J. Vac. Sci. Technol.*, **2007**, B25, 27.
- [Per09] C. Peroz, V. Chauveau, E. Barthel, E. Søndergard, *Adv. Mater.*, **2009**, 1.
- [Pet82] K. E. Peterson, *Proc. IEEE*, **1982**, 70, 420.
- [Pha09] A. Phanasgaonkar, V. S. Raja, *Surf. Coat. Technol.*, **2009**, 203, 2260.
- [Pol01] S. Polarz, *Nanostrukturierte Materialien durch neue Templatsysteme und Nutzung mesoporöser Silikate als Nano-Reaktoren*, **2001**, Dissertation, Universität Potsdam.
- [Pou87] J. C. Pouxviel, J. P. Boilet, J. C. Beloeil, J. Y. Lallemand, *J. Non-Cryst. Solids*, **1987**, 89, 345.
- [Pra96] S. Prabakar, R. A. Assink, N. K. Raman, S. A. Myers, C. J. Brinker, *J. Non-Cryst. Solids*, **1996**, 202, 53.
- [Pra97] S. Prabakar, R. A. Assink, *J. Non-Cryst. Solids*, **1997**, 211, 39.
- [Pre96] P. Prevéy, *Developments in Materials Characterization Technologies*, **1996**, ASM International, Materials Park, OH.
- [Pre12] Precitec KG, <http://www.precitec.de/messtechnik/pdf/CHRocodile-Datenblatt-de.pdf>
- [Pre13a] V. Preidel, D. Lockau, T. Sontheimer, F. Back, E. Rudigier-Voigt, B. Rech, C. Becker, *Phys. Status Solidi RRL*, **2013**, 1.

- [Pre13b] V. Preidel, D. Amkreutz, T. Sontheimer, F. Back, E. Rudigier-Voigt, B. Rech, C. Becker, *Thin Film Solar Technol.*, **2013**, 8823, 882307.
- [Proo8] A. Prodi-Schwab, T. Luethge, R. Jahn, B. Herbig, P. Löbmann, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **2008**, 47, 68.
- [Pur97] M. Pursch et al., *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, **1997**, 9,97.
- [Rai97] P. Rai-Choudhury, *Handbook of Microlithography, Micromachining, and Microfabrication*, **1997**, Institution of Engineering and Technology, London.
- [Riv11] J. Alvarado-Rivera, J. Munoz-Saldana, R. Ramirez-Bon, *Thin Solid Films*, **2011**, 5528.
- [Rou99] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, *Adsorption by Powders and porous Solids: Principles, Methodology and Applications*, **1999**, Academic Press, London.
- [Roe99] R. K. Roeder, E. B. Slamovich, *J. Mater. Res.*, **1999**, 14, 2364.
- [RöBo6] J. Rösler, *Mechanisches Verhalten der Werkstoffe*, **2006**, Teubner, Wiesbaden.
- [Sai08] T. Saison, C. Peroz, V. Chauveua, S. Berthierb, E. Sondergarda, H. Arribarta, *Bioinspiration and Biomimetics*, **2008**, 4, 1.
- [Sak92] S. Sakka, T. Yoko, *J. Non-Cryst. Solids*, **1992**, 147, 394.
- [San88] C. Sanchez, J. Livage, M. Henry, F. Babonneau, *J. Non-Cryst. Solids*, **1988**, 100, 65.
- [San05] C. Sanchez, B. Julián, P. Belleville, M. Popall, *J. Mater. Chem.*, **2005**, 15, 3559.
- [San10] P. Sanders, *Chem. Rev.*, **2010**, 321.
- [Sch92] U. Schubert, Fraunhofer-Institut für Silikatforschung, **1992**, Jahrestätigkeitsbericht.
- [Sch88a] H. Schmidt, *J. Non-Cryst. Solids*, **1988**, 100, 51.
- [Sch88b] G. W. Scherer, *J. Non-Cryst. Solids*, **1988**, 99, 324.
- [Sch89] H. Schmidt, *J. Non-Cryst. Solids*, **1988**, 100, 65.
- [Sch90] H. Schmidt, H. Wolter, *J. Non-Cryst. Solids*, **1990**, 121, 428.
- [Sch95] H. Schirra, *Grundlegende Untersuchung der Reaktion von 3-Glycidoxypropyltriethoxysilan mit aliphatischen und aromatischen Diolen*, **1995**, Diplomarbeit, Universität Saarbrücken.
- [Sch97] G. W. Scherer, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **1997**, 8, 353.
- [Sch99] O. Schüller, G. Whitesides, J. Rogers, M. Meier, A. Dodabalapur, *Appl. Opt.*, **1999**, 5799.
- [Scho0] H. Schmidt, *Macromol. Symp.*, **2000**, 159, 43.
- [Scho1] G. Schottner, *Chem. Mater.*, **2001**, 13, 3422.
- [Scho3] G. Schottner, K. Rose, U. J. Posset, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **2003**, 27, 71.
- [Scho4] G. Schmid, *Nanoparticles – From Theory to Application*, **2004**, Wiley-VCH, Weinheim.
- [Scho5] M. Schem, *Mikrostrukturierung von Lanthanoid-dotierten, Sol-Gel-basierten dünnen Schichten*, **2005**, Dissertation, Universität Münster.
- [Scho6] H. Schmidt, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **2006**, 40, 115.
- [Scho8] H. Schift, *J. Vac. Sci. Technol.*, **2008**, B 26(2), 458.
- [Sch11] T. Schläger, *Grundlagen der NMR-Spektroskopie*, **2011**, Wiley-VCH, Weinheim.

- [Sei83] H. Seiler, *J. Appl. Phys.*, **1983**, R1.
- [Sep01] S. Sepeur, *Entwicklung von abriebfesten, wasser- und chemikalienbeständigen Beschichtungsmaterialien auf Basis des Sol-Gel-Prozesses für Polymethylmethacrylat (PMMA) und verfahrenstechnische Anpassung der Systeme an einen Vakuumtieftziehprozess*, **2001**, Dissertation, Universität des Saarlandes.
- [Sep08] S. Sepeur, *Nanotechnologie*, **2008**, Vincentz Network, Hannover.
- [Sep99] B. Sepeur, *Mikrostrukturierung organisch-anorganischer Kompositmaterialien über Prägeverfahren*, **1999**, Dissertation, Universität Saarland.
- [Shao08] X. Shan, S. H. Ling, H. P. Maw, C. W. Lu, Y. C. Lam, *DTIP of MEMS & MOEMS*, **2008**, 1.
- [Shio0] H. Shiomi, C. Kakimoto, A. Nakahira, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **2000**, 19, 759.
- [Shu11] D. Shuxi, Y. Wang, D. Zhang, X. Hang, Q. Shi, S. Wang, Z. Du, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **2011**, 17.
- [Sin85] K.S.W. Sing et. al., *Pure Appl. Chem.*, **1985**, 57, 603.
- [Skro0] S. J. Skrzypek, A. Baczmanski, W. Ratuszek, E. Kusior, *J. Appl. Crystallogr.*, **2001**, 34, 427.
- [Sög02] N. Söger, . *Hydrolytische Darstellung, Stabilisierung und massenspektrometrische Charakterisierung von Siloxanen and Siloxanolen*, **2002**, Dissertation, Universität Hannover.
- [Son11] T. Sontheimer, E. Rudigier-Voigt, M. Bockmeyer , C. Klimm, P. Schubert-Bischoff, C. Becker, B. Rech, *Phys. Status Solidi RRL*, **2011**, 1.
- [Son13] T. Sontheimer, V. Preidel, D. Lockau, F. Back, E. Rudigier-Voigt, B. Löchel, A. Erko, F. Schmidt, A. Schnegg, K. Lips, C. Becker, B. Rech, *J. Appl. Phys.*, **2013**, 114, 1.
- [Stao2] W.J. Stark, S.E. Pratsinis, *Powder Technol.*, **2002**, 126, 103.
- [Stio9] M. Stieß, *Mechanische Verfahrenstechnik – Partikeltechnologie I*, **2009**, Springer, Berlin Heidelberg.
- [Sto09] G. G. Stoney, *Proc. R. Soc. London*, **1909**, A32, 172.
- [Stö68] W. Stöber, A. Fink, E.J. Bohne, *J. Colloid Interface Sci.*, **1968**, 26, 62.
- [Sze08] I. Szendro, *Int. Soc. Opt. Eng.*, **2008**, 80.
- [Tam02] T. L. Metroke, O. Kachurina, E. T. Knobbe, *Prog. Org. Coat.*, **2002**, 44, 295.
- [Tan98] H. Tan, A. Gilbertson, S.Y. Chou, *J. Vac. Sci. Technol.*, **1998**, B 16(6), 3926.
- [Tak06] M. Takashi, T. Toshifumi, K. Kazutaka, M. Kolchi, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **2006**, 40, 267.
- [Tap02] R. Tapeç, X. J. Zhao, W. Tan, J. Nanosc, *Nanotechnologie*, **2002**, 2, 405.
- [Tho88] N. Tohge, T. Minami, A. Matsuda, J. Matsuno, S. Katayama, Y. Ikeda, *J. Ceram. Soc. Jpn. Inter. Ed*, **1988**, 100.
- [Tho89] J. A. Thornton, D. W. Hoffman, *Thin Solid Films*, **1989**, 171, 5.
- [Tho11] J. Thomas, E. Araci, R. Norwood, N. Peyghambarian, *Adv. Mater.*, **2011**, 4782.
- [Tie83] K. Tiefentahler, V. Briguët, E. Buser, M. Horisberger, W. Lukosz, *Proc. Soc. Photo.-Opt. Instrum. Eng.*, **1983**, 165.

- [Tim87] S. P. Timoshenko, J. N. Goodier, *Theorie of Elasticity*, **1987**, McGraw-Hill, Inc. New York.
- [Tor03] S. Torres, S. Zankovych, J. Seekamp, A.P. Kam, und C. Clavijo Cedeno, *Mater. Sci. Eng.*, **2003**, C23, 23.
- [Tru96] E. Truckenbrodt, *Fluidmechanik: Grundlagen und elementare Strömungsvorgänge dichtebeständiger Fluide*, **1996**, Springer, Berlin Heidelberg.
- [Tseo8] A. A. Tseng, *Nanofabrication, Fundamentals and Applications*, **2008**, World Scientific, Singapore.
- [Vas09] K. Vasko, K. Noller, M. Mikula, S. Amberg-Schwab, U. Weber, *Cent. Eur. J. Phys.*, **2009**, 7, 371.
- [Vino0] C. Vieu, *Appl. Surf. Sci.*, **2000**, 164, 111.
- [Wag02] G. Wagner, *Nanotechnologie*, **2002**, 56, 36.
- [Wano3] E. Wang, K.-F. Chow, V. Kwan, T. Chin, C. Wong, A. Bocarsly, *Anal. Chim.*, **2003**, 495, 45.
- [Was02] P. Waszczuk, T. M. Barnard, C. Rice, R. I. Masel, A. Wieckowski, *Elektrochem. Comm.*, **2002**, 4, 599.
- [Wei82] R. Weiss, S. Paschen, P. Schober, G. Merz, H.U. Schlimper, H. Ferch, A. Kreher, S. Habersang, *Ullmanns Enzyklopedie der technischen Chemie*, **1982**, 4. Auflage, VCH, Weinheim.
- [Woj07] K. Wojtach, M. Laczka, K. Cholewa, J. Sokolowska, *J. Non-Cryst. Solids*, **2007**, 2099.
- [Wor08] M. Worgull, M. Heckeke, T. Mappes, B. Matthis, G. Tosello, T. Metz, J. Gavillet, P. Koltay, H. N. Hansen, *DTIP of MEMS & MOEMS*, **2008**, 1, 17.
- [Wri01] J. D. Wright, *Sol-Gel Materials Chemistry and Applications*, **2001**, Routledge Chapman & Hall.
- [Xia96] Y. Xia, E. Kim, X. Zhao, J.A. Rogers, M. Prentiss, G.M. Whitesides, *Science*, **1996**, 273, 47.
- [Xia98a] Y. Xia, G. M. Whitesides, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, 37, 550.
- [Xia98] Y. Xia, G.M. Whitesides, *Ann. Rev. Mater. Sci.*, **1998**, 28, 153.
- [Yan07] L. Yang, I. Akhatov, M. Mahinfalah, B. Jang, *J. Chin. Inst. Eng.*, **2007**, 30, 441.
- [Yol85] B. Yoldas, P. Partlow, *Thin Solid Films*, **1985**, 129, 1.
- [Zah06] D. Zahorski, *Ellipsometry Porosimetry for Ultra Low k-Material*, **2006**, 211th ECS-Meeting.
- [Zano04] S. Zankovych, *Die Nanoprägelithographie als eine alternative Technologie im Hinblick auf die Herstellung von optischen Bauelementen*, **2004**, Dissertation, Bergische Universität Wuppertal.
- [Zar97] J. Zarzycki, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **1997**, 8, 17.
- [Zeio8] Magazin Fa. Carl Zeiss, *Innovation*, **2008**.
- [Zer86] T. W. Zerda, I. Artaiki, J. Jonas, *J. Non-Cryst. Solids*, **1986**, 81, 365.
- [Zha11] X. Zhang, W. Que, C. Jia, J. Hu, W. J. Liu, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **2011**, 71.

I Danksagung

Zunächst möchte ich Herrn Prof. Dr. SEXTL für die Möglichkeit der Durchführung meiner Dissertation am Fraunhofer-Institut für Silicatforschung ISC in Würzburg danken.

Weiterhin gilt mein Dank Herrn Dr. P. Löbmann des Fraunhofer-Instituts für Silicatforschung ISC für die fachliche Betreuung und Unterstützung während meiner Dissertation.

Herrn Dr. M. Bockmeyer und Frau Dr. E. Rudigier-Voigt der Firma Schott AG danke ich für die Unterstützung und Betreuung meiner Dissertation sowie für die zahlreichen Hilfestellungen und Diskussionen. Weiterhin möchte ich der Firma Schott AG für die Finanzierung meiner Dissertation danken.

Außerdem danke ich Herrn Walther Glaubitt des Fraunhofer-Instituts für Silicatforschung ISC für die langen und sehr motivierenden Gespräche.

Des Weiteren möchte ich mich bei Frau A. Schmitt des Fraunhofer-Instituts für Silicatforschung ISC für die Einweisung in die ellipsometrischen Porosimetrie und die interessanten Diskussionen bedanken. Bei H. Ziegler, R. Herborn und allen Kollegen/-innen bedanke ich mich für die schöne Zeit und die freundliche Zusammenarbeit.

Ein besonderer Dank geht an meine Freunde und Kollegen Andrea, Franzi, Sven, Anja, Olly, Gordon, Claudia und Thorsten der SCHOTT AG in Mainz sowie Veit und Christiane des Helmholtz-Zentrums in Berlin für die Unterstützung während meiner Promotion und die schöne gemeinsame Zeit. Weiterhin möchte ich mich bei meinen Kollegen der SCHOTT AG in Mainz für die tolle Zusammenarbeit bedanken. Vor allem möchte ich Laura und Jörn für die unermüdliche Korrektur dieser Arbeit danken.

Bei Herrn Dr. Mihail Mondeshki (Universität Mainz) möchte ich mich für die Durchführung der NMR-spektroskopischen Messungen bedanken.

Meiner Familie und meinem Freund Jan danke ich dafür, dass sie mich während meines Studiums und meiner Promotion immer unterstützt und an mich geglaubt haben.